Die Struktur elektrolytisch erzeugter Kupferniederschläge.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der hohen philosophischen Fakultät der Universität Leipzig

vorgelegt von

Willy Karl Heinrich Wippelmann

aus **Halberstadt.**

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1914.

Angenommen von der III. Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Paal und **Le Blanc.**

Leipzig, den 3. August 1914.

Der Procancellar.
Kirchner.

Parallelpublikation: A. Sieverts und W. Wippelmann, Ztschr. f. anorg. Chemie **87**, 169 (1914).

Meiner Mutter.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt. Dem Leiter des Institutes,

Herrn Professor Dr. C. Paal,

bin ich zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Besonderen Dank schulde ich

Herrn Privatdozent Dr. A. Sieverts,

dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke und der mich bei deren Ausführung in liebenswürdigster Weise unterstützte.

Inhaltsübersicht.

Seite

Einleitung 7
A. Aus saurem Bad hergestellte Kupferniederschläge . . 9
1. Der Einfluß der Stromdichte 12
2. Der Einfluß der Konzentration an Kupfervitriol 17
Niederschläge mit Glyzerinzusatz 22
Viskositätsmessungen 23
3. Der Einfluß von Zusätzen anorganischer Salze 24
4. Der Einfluß der Säurekonzentration 26
Niederschläge aus säurefreiem Bad 29
5. Der Einfluß der Rührgeschwindigkeit 30
6. Der Einfluß der Temperatur 32
7. Der Einfluß des Kathodenmaterials 33
8. Der Einfluß von Kolloidzusätzen 33
Messungen des Abscheidungspotentials 44
B. Aus alkalischem Bad hergestellte Kupferniederschläge 48
Frage der Legierungsbildung 51
C. Bestimmung der Ritzhärte einiger Kupferniederschläge 55
D. Die schnellelektrolytische Trennung des Kupfers von Arsen 57
1. Abscheidung aus salpetersaurer Lösung 59
2. Abscheidung aus ammoniakalischer Lösung 60
Zusammenfassung 63

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546828_0087

Einleitung.

Über die Struktur elektrolytisch erzeugter Metalle liegen bisher nur wenige Arbeiten vor. v. Hübl, Foerster und Seidel, Müller und Bahntje, Freundlich und Fischer, Faust, Kohlschütter, Marc, Kremann und andere haben sich mit dem Gegenstand beschäftigt. Soweit deren Arbeiten im Folgenden in Betracht kommen, werden sie noch erwähnt werden. Es fehlte bisher eine systematische Untersuchung über die Abhängigkeit der Struktur solcher Niederschläge von den Fällungsbedingungen. Die folgende Arbeit enthält derartige Untersuchungen über die Eigenschaften elektrolytisch hergestellten Kupfers. Dabei wurde die Badzusammensetzung, die Stromdichte, die Rührgeschwindigkeit und die Temperatur mannigfaltig verändert. Die Niederschläge wurden mikroskopisch untersucht und von einem Teil derselben die Härte bestimmt.

Bei solchen Niederschlägen, die auf der Kathode festhafteten, wurde der Frage der Legierungsbildung zwischen dem Kathodenmetall und dem Niederschlag besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Dabei wurde die Methode der Potentialmessung herangezogen.

Ursprünglich sollten auch elektrolytisch gefällte Legierungen mit in die Untersuchung einbezogen werden. Es wurden einige Niederschläge von Kupfer und Arsen untersucht. Doch zeigte es sich, daß erst die Eigenschaften der Komponenten festgestellt werden mußten, ehe eine rationelle Untersuchung von Legierungen möglich war. Die weitere Bearbeitung der Arsen-

kupferlegierungen ist deshalb vorläufig aufgegeben worden. Zur analytischen Bestimmung des Kupfergehaltes von Arsenkupferlegierungen wurde ein Verfahren gesucht, das eine möglichst schnelle Trennung des Arsens von Kupfer erlaubte. Als solches erwies sich die schnellelektrolytische Abscheidung des Kupfers. Eine Untersuchung über diesen Gegenstand ist der Abhandlung als Anhang beigegeben worden.

A. Aus saurem Bad hergestellte Kupferniederschläge.

Aus schwefelsaurem Bad gefälltes Elektrolytkupfer zeigt auffallende Unterschiede in der Struktur gegenüber dem aus dem Schmelzflusse kristallisierten. Während bei diesem die Kristalle unregelmäßig angeordnet sind und parallelogrammförmigen Querschnitt haben, sind die Kristalle des Elektrolytkupfers senkrecht zur Oberfläche der Kathode orientiert und zeigen dreieckigen Querschnitt, dessen eine Spitze nach der Kathodenoberfläche zu liegt. Außerdem sind hier die Kristalle meist parallel zueinander angeordnet. Faust[1], von dem diese Unterschiede zuerst festgestellt wurden, nimmt an, daß die Kristalle in der Richtung der Stromlinien wachsen. Daß dies nicht der Fall ist, ergab ein Versuch, bei dem die Anode so zur Kathode angeordnet war, daß die Kristalle schief zur Oberfläche hätten wachsen müssen, was aber nicht der Fall war. Gegen die Annahme spricht auch der Umstand, daß die bei hoher Stromdichte an parallelepipedischen Kathoden an den Ecken auftretenden baumförmigen Auswüchse nicht in der Richtung der Stromlinien wachsen. Es ist vielmehr sehr wahrscheinlich, daß das Bestimmende für die Struktur des Elektrolytkupfers die Herabsetzung der kathodischen Polarisierung an Stellen höherer Kupferionenkonzentration und die Erschwerung der Abscheidung an Stellen niedriger Konzentration ist. Um über die Umstände, die die Struktur des Elektrolyt-

[1] Ztschr. f. anorg. Chemie **78**, 201 (1912). Hier finden sich auch Bilder von Cu aus dem Schmelzflusse.

kupfers beeinflussen, Aufschlüsse zu erhalten, wurden Versuche angestellt, bei denen

1. die Stromdichte,
2. die Konzentration an Kupfervitriol,
3. die Zusätze von anorganischen Salzen,
4. der Säuregehalt,
5. die Rührgeschwindigkeit,
6. die Temperatur,
7. das Kathodenmaterial,
8. die Kolloidzusätze

variiert wurden.

Die Apparatur. (Siehe Zeichnung Fig. 1.)

Als Kathoden dienten Stäbe aus „präzis gezogenem" Bandeisen mit rechteckigem Querschnitt. Von den sechs Flächen der verwandten Stäbe wurden fünf mit schnelltrocknendem Decklack (von der Firma Langbein-Pfanhauser, A.-G., Leipzig-Sellerhausen) lackiert. Die sechste wurde vor jedem Versuch auf der Schmirgelscheibe Nr. 3 abgeschliffen. Die wirksame Kathodenfläche betrug ca. 2×7 qcm. Die Anode war ein Blech aus reinstem Elektrolytkupfer von Langbein-Pfanhauser. Sie war in Pergamentpapier eingenäht. Die Anodenzuführung war mit Decklack lackiert. Die Anode und die benutzte Kathodenfläche waren zueinander parallel angeordnet, sodaß die Stromlinien senkrecht zur Kathodenoberfläche waren. Die Kathodenstücke waren durch Verschrauben mittels 4 mm starken Messingdrähten mit einem Eisenring, der als Stromzuführung diente, verbunden. Die einzelnen Stücke wurden symmetrisch um einen kugelförmigen Wittschen Rührer angeordnet. Die Anordnung der Kathoden ließ sich auf diese Weise bei jedem Versuche in stets gleicher Lage herstellen.

Die Rührgeschwindigkeit wurde mit einem Tachometer gemessen und blieb während der einzelnen Versuche annähernd konstant.

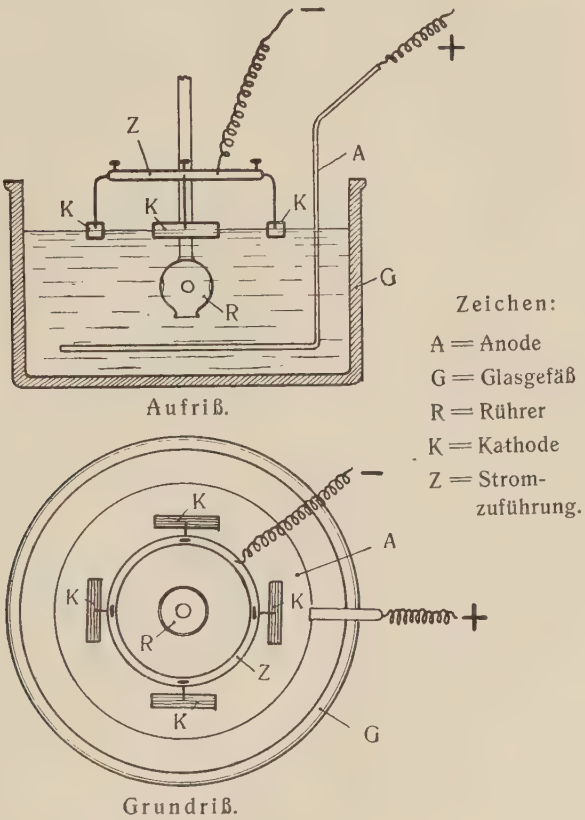
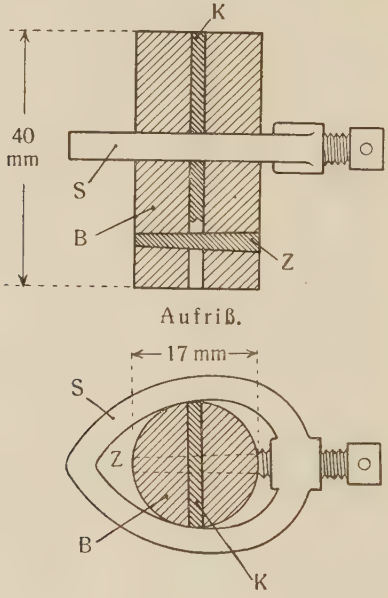


Fig. 1.

Mikroskopische Untersuchung.

Die hergestellten Niederschläge lösten sich sämtlich leicht von der Kathode ab und gaben das Relief der Kathode scharf wieder. Die Bleche wurden senkrecht zur Kathodenfläche angeschliffen. Da es sich stets um sehr dünne Bleche von 0,1—0,3 mm Dicke handelte, die teilweise sehr brüchig waren'

so mußte ein Verfahren gefunden werden, das ein einwandfreies Schleifen erlaubte. Dies gelang dadurch, daß die Bleche mit Hilfe eines Spannherzens zwischen zwei Kupferbacken, die aufeinander passend geschliffen waren, eingespannt und dann zusammen mit den Backen angeschliffen wurden (siehe Fig. 2). Diese Anordnung erlaubte es, selbst dünne und spröde Bleche



Zeichen:
S = Spannherz
B = Kupferbacken
K = Kupferblech
Z = Stift zum Zuhalten der Backen.

Fig. 2.

in kurzer Zeit zu schleifen. Die Schliffe wurden mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) angeätzt, mikroskopisch untersucht und photographiert. Die lineare Vergrößerung der Lichtbilder ist, falls nichts anderes angegeben ist, 150fach. Sie sind in den hinten angehefteten Tafeln zusammengestellt.

1. Einfluß der Stromdichte.

Die zu diesen Versuchen verwandte Lösung enthielt im Liter:

250 g Kupfervitriol (technisches) von der Firma Langbein-Pfanhauser, Leipzig-Sellerhausen.
6,91 g H_2SO_4 (0,07 molar).

Die Lösungen wurden für jeden Versuch frisch hergestellt und filtriert, weil der Kupfervitriol mechanische Verunreinigungen enthielt. Die Rührgeschwindigkeit betrug 530, bei Versuch V_{33} 550 Umläufe in der Minute. Das verwandte Bad entspricht dem für die Schnellgalvanoplastik gebrauchten.

Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse sind in beistehender Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Nr.	Fig.	Stromdichte Amp./qcm	Rührung Touren/Min.	Kristallgröße	Struktur	Bemerkungen
V_{12}	1	0,01	530	Große wohlausgebildete Kristalle.	Kristalle reichen fast bis an die Unterlage.	Niederschlag ist hellrot, biegsam und kristallinisch.
V_9	2	0,02	530	$= V_{12}$	Kristalle reichen nicht soweit hinuter.	Desgleichen
V_{11}	3	0,04	530	$< V_9$	Meist kleine Kristalle.	Desgleichen
V_2	4	0,05	530	$< V_{11}$	Durchgehends kleine Kristalle.	Desgleichen
V_1	5	0,08	530	$> V_2$	Kleine Kristalle unten, an der Oberseite große Kristalle.	Desgleichen
V_3	6	0,20	530	$> V_1$	Große Kristalle, Lamellen, Knospen.	Desgleichen
V_{33}	7	0,40	550	Schlecht ausgebildete Kristalle.	Unregelmäßig Risse, Löcher, Knospen.	Niederschlag brüchig, am Rande dunkelrot, pulverig.

In der Tabelle bedeutet das Zeichen ||, daß die Kristalle die erwähnte Parallelstruktur zeigen. Die bei weitgehend veränderter Stromdichte erhaltenen Niederschläge waren hellrot und biegsam, und ihre Oberfläche zeigte mehr oder weniger grobkörniges Gefüge. In Versuch V_{33} war der Niederschlag an den Rändern dunkelrot und pulverig. Die mikroskopische Untersuchung ergab, daß die Kristallgröße mit wachsender Stromdichte abnimmt und bei 0,05 Amp./qcm ein Minimum zeigt (V_2). Bei weiter wachsender Stromdichte werden dann die Kristalle wieder größer. An der Unterlage befinden sich stets kleine Kristalle, die je nach den Bedingungen weiter hinauf reichen oder nicht. Bei hoher Stromdichte (V_3) treten auf der Kupferoberfläche Perlen auf, deren Querschnitt fächerförmig angeordnete Kristalle zeigt. Die Kristalle haben bei 0,2 Amp./qcm einen eigentümlich geschichteten Bau. Es sieht aus, als ob die Kristalle aus lauter Lamellen aufgebaut seien. Wächst die Stromdichte weiter an, so erhält man brüchige, mit Perlen besäte Niederschläge, die bei der mikroskopischen Untersuchung einen ganz unregelmäßigen Aufbau, Risse und Löcher zeigen. Die Kristalle sind nicht vollkommen ausgebildet und zeigen nicht die scharfe Begrenzung wie bei niedriger Stromdichte. Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu der Beobachtung von Faust[1], daß die Kristalle um so kleiner sind, je größer die Stromdichte ist. Leider ist aus seiner Abhandlung nicht zu ersehen, wie groß der Säurezusatz zum Bade gewesen ist, auch nicht, ob die Versuche mit Rührung ausgeführt sind. Es hat sich aber bei meinen später zu besprechenden Versuchen gezeigt, daß gerade diese beiden Faktoren, die Rührung und die Größe des Säurezusatzes, die Struktur und Kristallgröße des Elektrolytkupfers wesentlich beeinflussen. Die Resultate sind deshalb nicht direkt miteinander vergleichbar und stimmen erst überein, wenn gewisse Bedingungen anders sind als die hier angewandten (siehe Abschnitt 4). Eine Erklärung für seine Beobachtung findet Faust darin, daß bei höherer Stromdichte mehr Kristallkeime

[1] l. c.

gebildet und hierdurch die Kristalle kleiner werden als bei niedrigerer Stromdichte. Daß die Kristallgröße elektrolytisch erzeugter Metalle nicht nur von der Keimbildungsgeschwindigkeit, sondern auch von der Kristallisationsgeschwindigkeit abhängt, haben zuerst Freundlich und Fischer[1] betont. Kohlschütter[2] hat die Ansicht Freundlichs erweitert und weist auf den Einfluß der Konzentration auf die Kristallisationsgeschwindigkeit folgendermaßen hin: „Es kommt einerseits auf die Geschwindigkeit an, mit der neue Keime entstehen, andrerseits auf die Konzentration des Elektrolyten in den Schichten, aus denen die Abscheidung erfolgt. Die erstere wird bestimmt durch die Stromdichte, von der letzteren hängt es ab, ob die zuerst gebildeten kleinen Kristalle Zeit und Material finden, um zu größeren Kristallen anzuwachsen, sie bestimmt also die Kristallisationsgeschwindigkeit.“ Welche Faktoren bestimmen nun die Konzentration an der Kathode? Würden sämtliche gebildeten Keime gleich schnell wachsen, so würde an allen Stellen der Kathode die gleiche Elektrolytkonzentration herrschen, die nur von der ursprünglichen Konzentration der Lösung, der Diffusionsgeschwindigkeit, der Rührung und der elektrolytischen Zuwanderung durch Überführung, also der Stromdichte, abhinge. Bei genügend großer Kristallisationsgeschwindigkeit müßte im Idealfalle, d. h. wenn die genannten Größen, die die Konzentration in der Kathodengrenzschicht bestimmen, an allen Stellen gleich groß wären, die Kristallgröße mit wachsender Stromdichte abnehmen. Dieses ist bis zu einem gewissen Grade ja auch in Wirklichkeit der Fall. Ist aber durch irgend einen hierfür günstigen Umstand ein Kristall weiter in die Lösung hineingewachsen als seine Nachbarn, so hindert er die Flüssigkeitsbewegung durch Rührung in den anliegenden tieferen Stellen. Hierdurch würden diese Stellen, wenn die Kupferabscheidung an ihnen die gleiche bliebe wie an dem hervorragenden Kristall, verarmen, wodurch das Abscheidungspotential erhöht werden würde. Die Folge

[1] Ztschr. f. Elektrochemie **18**, 885 (1912).
[2] Ztschr. f. Elektrochemie **19**, 161 (1913).

davon ist, daß die tiefer liegenden Stellen langsamer wachsen, und zwar wird die Abscheidung in solcher Menge stattfinden, daß die Ionenkonzentration an allen Stellen des Niederschlages gleich groß ist. Dadurch werden die Höhenunterschiede immer größer, sodaß schließlich die tiefer liegenden Kristalle aufhören zu wachsen. — Daß derartige Höhenunterschiede tatsächlich vorhanden sind, zeigt Fig. 47 (V_{18}). Es ist dies das Bild einer ungeätzten Kupferoberfläche wie sie aus dem Bade kommt bei 150facher Vergrößerung. — Viele kleine zu Beginn der Elektrolyse entstandene Kristalle werden so am Weiterwachsen gehindert, und es treten an ihre Stelle einige größere Kristalle. Bei relativ niedriger Stromdichte reichen die kleinen Kristalle von der Unterlage aus noch ziemlich weit in den Niederschlag hinein, Fig. 5 (V_1). Bei höherer Stromdichte Fig. 6 (V_3) treten schon dicht an der Unterlage große Kristalle an Stelle der kleinen. Aber auch hier sieht man noch, wie einzelne Kristalle auch im späteren Stadium des Wachstums von anderen am Weiterwachsen gehindert werden. Fig. 6 zeigt besonders gut den Einfluß der Konzentration auf das Wachstum der Kristalle. Von einem hervortretenden Punkte aus wachsen die Kristalle radial in die Lösung hinein und bilden die oben erwähnten Perlen. Diese Wachstumsrichtung entspricht aber der Richtung des Konzentrationsgefälles in der Umgebung des hervortretenden Kristalles. Es ist klar, daß derartige Störungen des Wachstums eines Teiles der Kristalle zu Gunsten einiger anderer um so leichter auftreten, je höher die Stromdichte ist, da jetzt einmal hervortretende Punkte viel schneller wachsen als bei niedriger Stromdichte. Andrerseits werden die Störungen von der Rührgeschwindigkeit, der Konzentration der Lösung an Kupfervitriol, von Leitsalzzusätzen und von der Säurekonzentration abhängen, und zwar werden alle Einflüsse, die unter sonst gleichen Bedingungen einen Konzentrationsausgleich zwischen herausragenden und tiefer liegenden Stellen des Kupferniederschlages bedingen, bewirken, daß die Störungen erst bei höherer Stromdichte auftreten. Es überlagern sich also zwei Faktoren, die die Kristallgröße und

die Struktur des Elektrolytkupfers bestimmen: mit anwachsender Stromdichte nimmt die Keimbildungsgeschwindigkeit zu, die Kristallgröße entsprechend ab, außerdem machen sich bei höherer Stromdichte Störungen bemerkbar, die dem entgegenwirken, sodaß die Kristallgröße wieder ansteigt. Man erhält auf diese Weise ein Minimum der Kristallgröße. Die Stromstärke, bei der dieses auftritt, hängt von den oben angeführten Bedingungen ab. — Vergleiche z. B. Fig. 4 (V_2) und Fig. 24 (V_{28}). — Die Größe der Kristalle, die das Minimum darstellen, ist um so geringer, je höher die Stromdichte ist, bei der das Minimum auftritt. Bei den hier angewandten Versuchsbedingungen liegt es etwa bei 0,05 Amp./qcm (Fig. 4. V_2, vgl. hierzu S. 27).

Die Störungen des Wachstums der Kristalle können bei höherer Stromdichte so groß werden, daß die Zwischenräume zwischen den einzelnen Kristallen nicht mehr ausgefüllt werden. Die Niederschläge enthalten Risse und Löcher, das Kupfermaterial ist entsprechend brüchig (Fig. 7. V_{33}). Bei noch höherer Stromdichte (in Versuch V_{33} an den Rändern) erhält man sogar sandig pulverförmiges Kupfer[1], das allerdings v. Hübl[1] auf den Einfluß des in der Elektrolyse entwickelten Wasserstoffs zurückführt mit der Annahme, daß sich ein Hydrür bilde. Daß der Wasserstoff einen wesentlichen Einfluß ausübt, ist sehr wahrscheinlich, und zwar insofern als bei hoher Stromdichte Wasserstoff in den Vertiefungen abgeschieden wird und, falls er dort festgehalten wird, die Abscheidung des Kupfers verhindert, wodurch Löcher und Risse entstehen. Auch die Lamellarstruktur der Kristalle in Versuch V_3 (Fig. 8) ist vielleicht auf ein periodisches Wechseln der Abscheidung von Kupfer und Wasserstoff zurückzuführen, wodurch abwechselnde Lagen von gewöhnlichem und durch Wasserstoffentwicklung feiner verteiltem Kupfer entstehen würden, das dann beim beim Ätzen schneller angegriffen wird.

2. Der Einfluß der Konzentration.

Es wurden Versuche unter sonst gleichen Bedingungen wie in Abschnitt 1, aber mit veränderter Kupfervitriolkonzen-

[1] Siehe Förster, Ztschr. f. Elektrochemie **5**, 508 (1898).

tration angestellt. Bei der verdünnteren Lösung mußte die Schwefelsäurekonzentration auf die Hälfte vermindert werden, weil sonst starke Wasserstoffentwicklung bei höherer Stromdichte auftrat, wodurch pulverförmiges Kupfer erzeugt wird. Die verwandten Lösungen enthielten im Liter:

a) 350 g Kupfervitriol,
6,91 g H_2SO_4.

b) 125 g Kupfervitriol,
3,45 g H_2SO_4.

Die Versuchsergebnisse enthalten beistehende Tabellen 2a und 2b.

Tabelle 2a.

a) 350 g Kupfervitriol im Liter.
6,91 g H_2SO_4 im Liter.

Nr.	Fig.	Stromdichte Amp./qcm	Rührung Touren/Min.	Kristallgröße	Struktur	Bemerkungen
V_{36}	—	0,02	540	Große, wohlausgebildete Kristalle	Kristalle reichen fast bis an die Unterlage	—
V_{35}	8	0,05	540	$= V_{36}$	Desgleichen	—
V_{34}	9	0,08	540	$< V_{35}$	Desgleichen	—
V_{37}	—	0,20	540	unten < oben > als V_{34}	Die kleinen Kristalle sind am Weiterwachsen behindert	—
V_{38}	10	0,30	540	$< V_{37}$	Desgleichen	Niederschlag am Rande brüchig
V_{39}	—	0,40	540	$< V_{38}$	Desgleichen	Desgleichen

Tabelle 2b.

b) 125 g Kupfervitriol im Liter.
3,45 g H_2SO_4 im Liter.

Nr.	Fig.	Stromdichte Amp./qcm	Rührung Touren/Min.	Kristallgröße	Struktur	Bemerkungen
V_{20}	11	0,005	550	Große Kristalle	Keine ausgeprägte Parallelstruktur	—
V_{21}	—	0,01	500	Desgleichen	Desgleichen	—
V_{16}	12	0,04	620	Desgleichen	Wüste Anordnung der Kristalle, Knospen	—
V_{30}	13	0,08	560	Desgleichen	Desgleichen	—
V_{31}	—	0,20	560	—	Rotes Pulver	Sichtbare Wasserstoffentwicklung

a) Die Niederschläge waren hellrot und mehr oder weniger grobkristallinisch. In Versuch V_{38} und V_{39} waren die Niederschläge an den Rändern brüchig entsprechend der dort herrschenden höheren Stromdichte. Im Vergleich zu den Niederschlägen im Abschnitt 1 treten die dort besprochenen Störungen erst bei höherer Stromdichte auf und ebenso das Kristallminimum erst bei einer Stromdichte von etwa 0,80 Amp./qcm. Auch die Lamellarstruktur fehlt, was bei der höheren Kupferionenkonzentration nicht weiter verwunderlich ist, da sich die Wasserstoffionenkonzentration nicht wesentlich geändert haben wird. Ein Versuch zur Erklärung für die Verschiebung des Minimums im Sinne der höheren Stromdichte ist folgende Überlegung:

Nimmt man an, daß die Oberfläche in einem bestimmten Zeitpunkte aus gleichviel hervorragenden Kristallen und unter sich gleich tiefen Vertiefungen besteht, eine Annahme, die einen Mittelwert aus den wirklich vorhandenen Erhöhungen

und Vertiefungen ergibt, so läßt sich eine Beziehung aufstellen zwischen der insgesamt bei einer bestimmten Stromdichte und Rührung abgeschiedenen Menge Kupfer, den Mengen, die in den Vertiefungen und Erhöhungen abgeschieden werden, und der durch Diffusion und Überführung zugewanderten Menge. Hat sich in der Kathodengrenzschicht ein stationärer Zustand ausgebildet, so muß, damit überall Abscheidung erfolgen kann, das Abscheidungspotential an allen Punkten der Kathodenfläche oder, was dasselbe bedeutet, die Konzentration der Kathodengrenzschicht überall gleich sein. Und zwar wird diese Konzentration infolge der Abscheidung geringer sein als die Konzentration der übrigen Lösung. Eine zweite Bedingung für den stationären Zustand ist die, daß die in der Zeiteinheit abgeschiedene Menge gleich der in der Zeiteinheit zugewanderten ist.

Bezeichnet man mit:

a die insgesamt abgeschiedene Kupfermenge,
a_1 die an den erhöhten Stellen abgeschiedene Menge,
a_2 die in den Vertiefungen abgeschiedene Menge,

alle drei bezogen auf die Zeiteinheit, so ergibt sich die Beziehung:

1) $$a = a_1 + a_2.$$

Nun ist die abgeschiedene Menge gleich der zugewanderten. Diese setzt sich aus zwei Teilen zusammen, aus der infolge Überführung und aus der infolge des Diffusionsgefälles zwischen der Kathodengrenzschicht und der übrigen Lösung zugewanderten Menge. Die erste ist proportional der abgeschiedenen Kupfermenge, die zweite läßt sich nach dem Fickschen Gesetze berechnen.

Bezeichnet man mit:

q_1 den Querschnitt sämtlicher erhöhten Stellen,
q_2 „ „ „ Vertiefungen,
k den Diffusionskoefficienten,

so ist nach dem Fickschen Gesetz für die erhöhten Stellen die in der Zeiteinheit durch Diffusion zugewanderte Menge:

2) $$= k q_1 \frac{dc}{dx}$$

oder in erster Annäherung:

3) $$= k q_1 \frac{(c-c_1)}{f}$$

wo c die Konzentration der ursprünglichen Lösung, c_1 die Konzentration in der Kathodengrenzschicht und f die Länge der Diffusionsstrecke bedeuten. Die abgeschiedene Menge ist dann:

4) $$a_1 = \frac{k q_1}{f} (c-c_1) + k_1 a_1$$

wo k_1 ein Proportionalitätsfaktor ist. Eine entsprechende Gleichung erhält man für die Vertiefungen, mit der Änderung, daß die Diffusionsstrecke um einen dem Betrag der Vertiefung entsprechenden Wert r zu vermehren ist.

5) $$a_2 = \frac{k q_2}{f+r} (c-c_1) + k_1 a_2$$

Aus Gleichung 3) und 4) erhält man durch Umformung und Division:

$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{q_2 f}{(f+r) q_1}$$

Nun ist nach Gleichung 1):

$$a_1 = a - a_2$$

mithin ist:

6) $$a_2 = a \frac{q_2}{(q_1+q_2) + q_1 \frac{r}{f}}$$

In dieser Gleichung sind alle Größen bis auf f unabhängig von der Natur der Lösung.

Die in den Vertiefungen abgeschiedene Menge a_2 wird um so größer sein, je größer f ist, da einer Vergrößerung von f eine Verkleinerung des Nenners entspricht. Nun ist f außer von der Rührung, die die Konzentration der Lösung an der Grenze der Diffusionsstrecke konstant hält, auch abhängig von der Viskosität der Lösung. Da diese mit erhöhter Konzentration

zunimmt, was einer verschlechterten Rührung gleichkommt, so vergrößert sich auch f[1]. Dies bewirkt aber, daß die Vertiefungen in konzentrierten Lösungen schneller wachsen als in verdünnten, was zur Folge hat, daß Störungen des Wachstums erst bei höherer Stromdichte auftreten. Um zu prüfen, ob die hier gemachten Voraussetzungen der Wirklichkeit nahekommen, wurden Versuche angestellt, bei denen die Kupfervitriol- und Schwefelsäurekonzentration die gleiche war wie in Abschnitt I, wo aber die Viskosität durch Zusatz von Glyzerin erhöht wurde. Die Versuchsbedingungen und Resultate sind vermerkt in folgender Tabelle 3.

Tabelle 3.
250 g Kupfervitriol im Liter
6,91 g H_2SO_4 im Liter
Glyzerinzusatz.

Nr.	Fig.	Stromdichte Amp./qcm	Rührung Touren/Min.	Glyzerin in 1000 ccm	Kristallgröße	Struktur
V_{47}	14	0,05	550	100 g von 98,5%	Gut ausgebildete Kristalle	Sehr regelmäßig. Kristalle reichen fast bis an die Unterlage
V_{48}	15	0,08	550	Desgleichen	$> V_{47}$. Am oberen Rande vereinzelt größere Kristalle	
V_{45}	16	0,20	550	Desgleichen	Unten kleine, am oberen Rande große Kristalle	Die kleinen Kristalle sind am Weiterwachsen gehindert
V_{44}	—	0,20	550	50 g von 98,5%	Desgleichen	Unregelmäßiger als V_{45}, sonst gleich

Der Einfluß des Zusatzes von Glyzerin ist, wie aus der Tabelle zu ersehen, dem Einflusse einer Konzentrationserhöhung vollkommen analog und wächst mit steigender Glyzerin-

[1] Siehe auch v. Name und Hill, Ztschr. f. anorg. Chemie **85**, 288 (1914).

konzentration (vgl. V_{45} und V_{44}). Eine Messung der Viskosität der Lösung a und der Lösung mit 100 g Glyzerin im Liter, die aus der Ausflußgeschwindigkeit aus der Kapillare einer Ostwaldschen Reibungsröhre bestimmt wurde, ergab gut übereinstimmende Werte. Als Maß für die Viskosität diente das Produkt aus der Ausflußzeit und der Dichte bei 19°. Die Dichte wurde durch Auswägen von 50 ccm bei 19° bestimmt.

Die erhaltenen Werte enthält beistehende Tabelle 4.

Tabelle 4.

Nr.	Die Lösung enthielt in 1000 ccm	Spez. Gewicht	Ausfluß-Zeit Sekunden	Viskosität	Viskosität bezogen auf Lösung 1
1	250 g Kupfervitriol 6,91 g H_2SO_4	1,158	135,7	157,1	1,000
2	350 g Kupfervitriol 6,91 g H_2SO_4	1,211	164,0	198,6	1,264
3	250 g Kupfervitriol 6,91 g H_2SO_4 100 g Glyzerin 98,5%	1,139	179,4	204,3	1,300

Die in der Tabelle verzeichneten Werte sind die Mittel aus drei unter sich gut übereinstimmenden Messungen.

Weiter unten (Abschnitt 4) wird sich zeigen, daß außer dem soeben besprochenen Einfluß der Viskosität auch eine individuelle Verschiedenheit der Lösungen sich bemerkbar macht, was weiter nicht verwunderlich ist, da bei der Ableitung der Gleichung 6 ein Vorhandensein von Erhöhungen und Vertiefungen vorausgesetzt war, deren anfängliche Entstehung von der Art der Lösung abhängig sein wird. Wie stark sich dieser Umstand in verschiedenen Lösungen bemerkbar macht, ist natürlich a priori nicht zu sagen. Außerdem wird die Größe f von der Adhäsion der Lösung an der Kathode abhängig sein, die mit der Natur der Lösung sich ändern kann und über deren Größe sich nichts aussagen läßt.

b) Die Versuche mit Lösung b ergaben schon bei sehr niedriger Stromdichte Störungen des Wachstums der Kupferkristalle. Entsprechend erhält man bei höherer Stromdichte keine Parallelstruktur mehr, sondern die Kristalle lagern mehr oder weniger regellos neben- und übereinander. Ebenso ist ein Kristallminimum nicht mehr aufzufinden. Bei einer Stromdichte von 0,2 Amp./qcm tritt starke Wasserstoffentwicklung auf, wodurch das Kupfer pulverig wird, sodaß eine Untersuchung nicht mehr möglich ist.

3. Der Einfluß von Zusätzen anorganischer Salze.

Die für die Versuche mit anorganischen Zusätzen verwandten Lösungen entsprachen denen für die Stromdichteversuche benutzten. Sie erhielten im Liter wieder:

250 g Kupfervitriol
6,91 g H_2SO_4.

Als Zusätze wurden Natriumsulfat (Na_2SO_4 10 aq) und Aluminiumsulfat ($Al_2(SO_4)_3$ 18 aq) benutzt. Die Versuchsbedingungen und die Menge der Zusätze im Liter in Grammen ausgedrückt finden sich in beistehender Tabelle 5.

Tabelle 5.

Nr.	Fig.	Stromdichte Amp./qcm	Rührung Touren/Min.	Zusätze	Kristallgröße	Struktur
Z_{24}	17	0,02	500	100 g Na_2SO_4 10 aq zum Liter	Große wohlausgebildete Kristalle	Kristalle reichen fast bis an die Unterlage
Z_{18}	18	0,04	500	Desgleichen	$= Z_{24}$	Desgleichen.
Z_{19}	19	0,08	450—500	Desgleichen	$< Z_{24}$	
Z_{22}	20	0,20	500	Desgleichen	$> Z_{19}$	Lamellen, Knospen
Z_{23}	21	0,30	450—500	Desgleichen	Schlechtausgebildete Kristalle	Unregelmäßige Anordnung, Risse
Z_6	—	0,04	550	10 g Aluminiumsulfat zum Liter	$> V_{11}$ [1]	
Z_8	—	0,04	550	100 g Aluminiumsulfat zum Liter	$> V_{11}$ [1]	

[1] Siehe Tabelle 1.

Die Bezeichnungsweise in der Tabelle ist die gleiche wie in Tabelle 1. Die erhaltenen Niederschläge waren hellrot und kristallinisch und lösten sich leicht von der Kathode ab. Die Ergebnisse entsprechen denen in Abschnitt 1. Auch hier zeigt die Kristallgröße ein Minimum und zwar bei höherer Stromdichte als in Abschnitt 1, nämlich 0,08 Amp./qcm, für einen Zusatz von 100 g Natriumsulfat 10 aq zum Liter. Auch durch den Zusatz von Aluminiumsulfat findet eine Verschiebung des Minimums im Sinne der höheren Stromdichte statt. Die Kristalle sind bei der gleichen Stromdichte größer als ohne Zusatz und zwar entsprechen sie, wie man aus dem ganzen Aufbau der Kristalle bei der mikroskopischen Betrachtung sieht, solchen ohne Zusatz erhaltenen Kristallen, die bei niedrigerer Stromdichte entstanden sind als dem Kristallminimum entspricht. Der Grund für diese Verschiebung des Minimums dürfte der gleiche sein wie in Abschnitt 2.

Tabelle 6.

Nr.	Die Lösung enthielt in Litern	Spez. Gewicht	Ausflußzeit Sekunden	Viskosität	Viskosität bezogen auf Lösung 1
1	250 g Kupfervitriol 6,91 g H_2SO_4	1,158	135,7	157,1	1,000
2	350 g Kupfervitriol 6,91 g H_2SO_4	1,211	164,0	198,6	1,264
3	250 g Kupfervitriol 6,91 g H_2SO_4 100 g Glyzerin (98,5%)	1,139	179,4	204,3	1,300
4	250 g Kupfervitriol 6,91 g H_2SO_4 100 g Na_2SO_4, 10 aq	1,192	150,7	179,7	1,143

Tabelle 6 enthält eine Zusammenstellung der Viskositäten der in Abschnitt 1—3 behandelten Lösungen. Entsprechend der geringeren Erhöhung der Viskosität ist die Struktur der Niederschläge aus Na_2SO_4-haltigen Lösungen unregelmäßiger als die der in Abschnitt 2 besprochenen.

4. Einfluß der Säurekonzentration.

Die verwandten Lösungen entsprachen in Betreff Herstellung und Kupfersulfatkonzentration denen in Abschnitt 1 und 2. Sie enthielten im Liter:

250 g $CuSO_4$, 5 aq und
34,5 g H_2SO_4

das ist die fünffache Menge des in Abschnitt 1 verwandten Säuregehaltes. Versuch V_{19} enthielt den fünften Teil, das ist:

1,5 g Schwefelsäure (spez. Gew. 1,83) = 1,38 g H_2SO_4 in 1000 ccm.

Die Rührung betrug 550 Touren, in Versuch V_{19} 450–500 Touren in der Minute. Die Versuchsbedingungen und Resultate enthält Tabelle 7.

Tabelle 7.

Nr.	Fig.	Stromdichte Amp. qcm.	Rührung Touren/Min.	H_2SO_4 Gramme in 1000 ccm	Kristallgröße	Struktur
V_{29}	—	0,02	550	34,5	Große, wohlausgebildete Kristalle	Kistalle reichen bis fast an die Unterlage
V_{18}	22	0,04	550	34,5	$< V_{29}$	Desgleichen
V_{26}	—	0,08	550	34,5	$< V_{18}$	Teils große, meist kleine Kristalle
V_{27}	23	0,20	550	34,5	$< V_{26}$	Kleine Kristalle
V_{28}	24	0,30	550	34,5	$< V_{27}$	Desgleichen
V_{32}	25	0,40	550	34,5	$> V_{28}$	Etwas unregelmäßiger
V_{19}	26	0,04	450–500	1,38	Große Kristalle	Kristalle teilweise im Wachsen gestört

Die Art der Bezeichnung ist die gleiche wie in den früheren Tabellen. Die Niederschläge lösten sich leicht von der Kathode ab und waren hellrot, biegsam und ihre Oberfläche mehr oder weniger grobkristallinisch. Die mikroskopische Untersuchung ergab auch hier wieder ein Minimum der Kristallgröße und zwar bei ganz erheblich höherer Stromdichte nämlich 0,3 Amp./qcm Fig. 24 (V_{28}) als bei der in Abschnitt 1 verwandten Säurekonzentration. Vergleicht man Fig. 24 (V_{28}) mit Fig. 4 (V_2 Tabelle 1), so sieht man, daß die Kristalle des Minimums entsprechend der höheren Stromdichte und Keimbildungsgeschwindigkeit in Versuch V_{28} bedeutend kleiner sind als in Versuch V_2. Die Verschiedenheit der Größe des Säurezusatzes wird deshalb wohl der Grund dafür sein, daß die zitierte Annahme von Faust[1], die Kristalle würden um so kleiner je höher die Stromdichte sei, mit den von mir erhaltenen Ergebnissen nicht übereinstimmt. Allem Anschein nach hat Faust mit einer Säurekonzentration gearbeitet, die der in diesem Abschnitt besprochenen nahekommt. Versuch V_{19} ergab im Gegensatz zu Versuch V_{11}[2], der Kristalle lieferte, die einer geringeren Stromdichte als der des Kristallminimums entsprachen, große Kristalle und in dem der Kathode zugewandten Teile des Niederschlages kleinere, die im Wachstum gehindert waren. Eine solche Struktur zeigen aber Niederschläge, die bei einer Stromdichte oberhalb des Kristallminimums entstanden sind. Der Abnahme der Säurekonzentration entspricht also eine Verschiebung des Minimums der Kristallgröße im Sinne der geringeren Stromdichte, wie einer Zunahme der Säurekonzentration eine Verschiebung im entgegengesetzten Sinne entspricht. Ein Säurezusatz dürfte demnach qualitativ ebenso zu bewerten sein wie ein Leitsalzzusatz, solange die Säurekonzentration hinreicht, um die Bildung von Kupferoxydul hintanzuhalten und nicht so groß ist, daß Wasserstoffentwicklung auftritt. Besonders auffällig ist es, daß sich bei geringerer Säurekonzentration unter sonst vollständig gleichen Bedingungen

[1] l. c.

[2] Siehe Tabelle 1.

(siehe V_{33} Tabelle 1) das Vorhandensein von Wasserstoffionen viel stärker durch Bildung von pulverförmigem dunkelroten Kupfer und das Auftreten von Rissen und Löchern im Kupferniederschlage bemerkbar macht als bei höherer Säurekonzentration, wo man von alle den Störungen nichts bemerkt. Sucht man diese Erscheinungen wie in den vorangehenden Abschnitten auf eine Erhöhung der Viskosität zurückzuführen, so ergeben sich Schwierigkeiten, da die Viskosität nur um einen ganz geringen Betrag durch die Erhöhung der Säurekonzentration geändert wird. In Tabelle 8 sind verschiedene Werte früher angewandter Lösungen mit dem Werte der in diesem Abschnitt benutzten zusammengestellt.

Tabelle 8.

Nr.	Die Lösung enthielt im Liter	Spez. Gewicht	Ausfluß-zeit Sekunden	Viskosität	Vikosität bezogen auf Lösung 1
1[1]	250 g Kupfervitriol 6,91 g H_2SO_4	1,158	135,7	157,1	1,000
4[1]	250 g Kupfervitriol 6,91 g H_2SO_4 100 g Na_2SO_4, 10 aq.	1,192	150,7	179,7	1,143
5	250 g Kupfervitriol 34,5 g H_2SO_4	1,172	136,5	160,0	1,018

Trotz dieser geringen Erhöhung der Viskosität sind die Niederschläge so regelmäßig, wie man sie aus keinem anderen Bade erhalten kann. Es muß also der Schwefelsäure eine andere spezifische Eigenschaft zukommen, die von vornherein das Auftreten von Störungen verhindert. Man erhält so das paradoxe Resultat, daß die unliebsamen Wirkungen der Wasserstoffabscheidung bei höherer Stromdichte durch eine Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration vermieden werden können.

[1] Siehe Tabellen 4 und 6.

Wesentlich anders werden die Verhältnisse, wenn man Kupferniederschläge aus säurefreien Bädern herstellt, infolge der kathodischen Bildung von Kupferoxydul. Die Gründe und Bedingungen für das Auftreten von Kupferoxydul bei der Elektrolyse sind eingehend von Förster und Seidel[1] erörtert worden. Die von mir angewandten Versuchsbedingungen enthält die folgende Tabelle 9.

Tabelle 9.

Nr.	Fig.	Stromdichte Amp./qcm	Rührung Touren/Min.	Die Lösung enthielt im Liter	Struktur	Bemerkungen
B_1	27	0,06	210	125 g Kupfervitriol	Einschlüsse von Cu_2O zwischen den Kristallen	Dunkelrot, sehr brüchig
B_5	28 29	0,01	550	250 g Kupfervitriol	Einschlüsse von Cu_2O	Sehr spröde, Farbe heller rot
B_3	—	0,02	550	Desgleichen	Niederschlag läßt sicht nicht schleifen	Sehr spröde tombakfarben
B_4	—	0,05	550	Desgleichen	Desgleichen	Desgleichen
B_2	30	0,20	550	Desgleichen	Spießartige Kristalle. Im oberen Teile Cu_2O zwischen den Kristallen	Dunkelrot, sehr brüchig

Die erhaltenen Niederschläge waren sämtlich äußerst brüchig, wodurch die mikroskopische Untersuchung sehr erschwert wurde, da die Niederschläge beim Schleifen zerbröckelten. Die beigegebenen Bilder zeigen die Verteilung des Kupferoxyduls in den Niederschlägen, das den Stellen ent-

[1] Zeitschr. f. anorg. Chemie **14**, 106 (1907).

spricht, an denen durch Ätzen mit Salpetersäure Löcher entstanden sind. Fig. 29 ist ein ungeätzter Schliff von Kupfer aus Versuch B_5, an dem man die Verteilung des Kupferoxyduls direkt wahrnehmen kann. Meist war von dem Oxydul nach dem Schleifen nichts zu sehen, da beim Schleifen die ganze Oberfläche vom Kupfer verschmiert wird. Das Kupferoxydul lagert ganz unregelmäßig zwischen den einzelnen Kristallen, umschließt sie teilweise (Fig. 28 [B_5]) und wird selber wieder vom Kupfer überbrückt. Bei hoher Stromdichte (Versuch B_2 Fig. 30) tritt das Kupferoxydul erst in einem späteren Stadium des Wachstums auf. Es liegt hier in den Zwischenräumen zwischen einzelnen Kristallbüscheln. Die Niederschläge, die bei mittlerer Stromdichte erhalten waren (Versuche B_3 und B_4), ließen sich leider nicht schleifen, weil sie bei der Bearbeitung vollkommen zersprangen. Auffällig ist an ihnen die eigentümliche tombakähnliche Farbe. Sie erinnert an das Aussehen der aus gelatinehaltigen Lösungen erhaltenen Niederschläge, von denen weiter unten noch die Rede sein wird. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß diese Ähnlichkeit auf der Wirkung von kolloidal gelöstem Kupferoxydul beruht, wie z. B. Kohlschütter[1] annimmt, daß alkalische Lösungen kolloidale Hydroxyde gelöst enthalten, die für die Struktur der elektrolytisch gefällten Metalle von Einfluß sind.

5. Der Einfluß der Rührgeschwindigkeit.

Es wurden zwei Versuchsreihen angesetzt. Bei der einen betrug die Rührgeschwindigkeit etwa 250 Touren in der Minute, bei der anderen 130 Touren. Die verwandten Lösungen entsprechen den in Abschnitt 1 benutzten und enthielten im Liter:

250 g Kupfervitriol,
6,91 g H_2SO_4.

Die Versuchsbedingungen und Resultate finden sich in der umstehenden Tabelle 10.

[1] Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 161 (1913).

Tabelle 10.

Nr.	Fig.	Stromdichte Amp./qcm	Rührung Touren/Min.	Kristallgröße	Struktur	Bemerkungen
V_5	—	0,02	250	Unten kleine, oben große Kristalle	Störungen im Wachstum	—
V_4	31	0,05	265	Desgleichen	Desgleichen und Lamellen	—
V_6	32	0,20	250	Desgleichen	Desgleichen	—
V_7	33	0,05	130	Desgleichen	Desgleichen	Niederschlag am Rande pulverig
V_8	34	0,20	130	Große Kristalle	Unregelmäßige Anordnung der Kristalle. Risse, Knospen.	Perlen auf der Oberfläche des Niederschlags. Brüchig.

Vergleicht man die Resultate mit den in Abschnitt 1 besprochenen, so ergibt sich, daß die dort erwähnten Störungen schon bei erheblich niedrigerer Stromdichte auftreten als dies dort der Fall war. Bei 130 Touren erhält man schon bei 0,05 Amp./qcm vollkommen unbrauchbare Niederschläge. Auffällig ist das Auftreten der Lamellarstruktur bei geringer Stromdichte. Da die Diffusionsstrecke f (siehe Abschnitt 2) durch eine verminderte Rührung sicher vergrößert wird, so sollte man eigentlich erwarten, daß eine Verbesserung der Niederschläge eintreten müßte. Daß dies nicht der Fall ist, hat wohl seinen Grund darin, daß die Grenze der Diffusionsschicht nicht mehr so gut definiert ist wie bei stärkerer Rührung, wodurch natürlich Unregelmäßigkeiten in der Zuwanderung der Kupferionen und entsprechend im Wachstum der Kristalle auftreten müssen, was sich in Versuch V_7 und V_8 durch Schlierenbildung an der Kathode direkt sichtbar machte, eine Erscheinung, die bei besserer Rührung niemals zu beobachten ist. Die Lamellarstruktur ist wohl eine Folge der infolge schlechter Rührung auf-

tretenden niedrigen Kupferionenkonzentration in der Kathodengrenzschicht, die ein periodisches Mitabscheiden von Wasserstoff ermöglicht.

6. Der Einfluß der Temperatur.

Es wurden Niederschläge bei erhöhter Temperatur mit verschiedener Stromdichte hergestellt. Die Temperatur betrug

40—50° Celsius

und wurde mit Hilfe eines Wasserbades konstant erhalten. Die zu den Versuchen verwandte Lösung enthielt wieder im Liter

250 g Kupfervitriol und
6,91 g H_2SO_4.

Die Versuchsbedingungen und Resultate sind zusammengefaßt in Tabelle 11.

Tabelle 11.

Nr.	Stromdichte Amp. qcm	Rührung Touren/Min.	Kristallgröße	Struktur
V_{41}	0,05	540	Wie V_2 (Tabelle 1)	Regelmäßige, fast bis an die Unterlage reichende Kristalle
V_{40}	0,08	540	$> V_{41}$	Störungen im Wachstum
V_{22}	0,20	550	$> V_{40}$	Desgleichen
V_{42}	0,30	550	$< V_{22}$	Desgleichen
V_{43}	0,40	550	$< V_{42}$	Nicht zu erkennen

Vergleicht man die erhaltenen Ergebnisse mit den in Abschnitt 1 behandelten, so sieht man, daß die Wirkungen des Wasserstoffs, die in der Lamellenstruktur der Kristalle und den Löchern und Rissen bei hoher Stromdichte (vgl. Fig 7 V_{33}) zutage treten, nicht mehr vorhanden sind. Diese Tatsache hat wohl ihren Grund in der höheren Kupferionenkonzentration in der Kathodengrenzschicht. Diese ist eine Folge der höheren Ionenwanderungsgeschwindigkeit und der Abnahme der Viskosität bei erhöhter Temperatur. Dieser Viskositätsverminderung entspricht es nach dem in Abschnitt 2

Gesagten, daß in Versuch V_{40} schon dicht an der Unterlage große Kristalle auftreten, die im Wachsen gehindert sind (vgl. Fig. 5, V_1, Tabelle 1).

7. Der Einfluß des Kathodenmaterials.

Um die Wirkung des Kathodenmaterials festzustellen, wurde ein Niederschlag auf einer Kupferkathode aus reinstem Elektrolytkupfer von der Elmore Metall-A.-G. hergestellt. Die Kathode wurde, bevor sie in das Verkupferungsbad gebracht wurde, geschliffen und mit konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) geätzt, bis die Kristallstruktur deutlich sichtbar war. Die geätzte Fläche wurde mit Wasser abgespült, und eine etwa vorhandene Oxydschicht mit verdünnter Schwefelsäure entfernt. Die noch mit Schwefelsäure befeuchtete Kathode wurde dann in das Bad eingehängt.

Die Versuchsbedingungen waren folgende:

Die Lösung enthielt im Liter	250 g Kupfervitriol 6,91 g H_2SO_4
Stromdichte	0,05 Amp./qcm
Rührung	500—550 Touren/Minute.

Der erhaltene Niederschlag (V_{25}) zeigte fast keine Kristallstruktur (nur am oberen Rande waren einige Kristalle zu sehen) und haftete fest an der Unterlage. In Übereinstimmung mit der Beobachtung von Faust[1] waren die Kristalle der Kupferkathode nicht maßgebend für die Gestalt der Kristalle des niedergeschlagenen Kupfers. Dagegen scheint infolge der großen Anzahl Keime die übliche Kristallstruktur nicht mehr aufzutreten, wie dies ja auch bei hoher Stromdichte der Fall ist, jedoch müßte man systematische Untersuchungen anstellen, um ein abschließendes Urteil hierüber äußern zu können.

8. Der Einfluß von Kolloidzusätzen.

Bekanntlich beeinflussen den Bädern zugesetzte Kolloide das Aussehen und die Festigkeitseigenschaften elektrolytisch

[1] l. c.

erzeugter Metalle sehr erheblich. Diese Tatsache ist für Kupfer zuerst von v. Hübl[1] beobachtet und später eingehend von Müller und Bahntje[2] behandelt worden. Im Gegensatz zu dem aus kolloidfreien Bädern erhaltenen Kupfer, das kristallinische Struktur zeigt, sind die aus kolloidhaltigen Lösungen gefällten Niederschläge makroskopisch vollkommen nichtkristallinisch, wenigstens von einem bestimmten Kolloidgehalt an, und zeigen an ihrer Oberfläche eigentümliche, mehr oder weniger ausgeprägte erhöhte Streifen, deren Anordnung auf der Kupferoberfläche von der Richtung der Flüssigkeitsbewegung abhängt (siehe Müller und Bahntje, l. c.). Auch ihre Farbe ist häufig eine andere. Während die Kupferniederschläge aus kolloidfreien Bädern matt und hellrot aussehen, sind sie oft bronzefarben und glänzend aus kolloidhaltigen Lösungen. Häufig sind die aus kolloidhaltigen Lösungen abgeschiedenen Kupferbleche spröde und brüchig, eine Tatsache, die auch an anderen unter ähnlichen Bedingungen hergestellten Metallen (Blei und Zink) von Marc[3] beobachtet worden ist. Es wurden Niederschläge hergestellt aus Lösungen, die folgende Kolloidzusätze enthielten

a) Gummi arabicum pur. alb.
b) Gelatine
c) Eieralbumin.

Die Lösungen wurden vor Gebrauch filtriert.

a) Zusatz von Gummi arabicum.

Die benutzte Kupfervitriollösung enthielt wieder im Liter außer den Kolloidzusätzen

250 g Kupfervitriol
6,91 g H_2SO_4.

Die Versuchsbedingungen und Resultate enthält Tabelle 12.

---

[1] Siehe Foerster, Ztschr. f. Elektrochemie **5**, 508 (1898).
[2] Ztschr. f. Elektrochemie **12**, 317 (1906).
[3] Ztschr. f. Elektrochemie **19**, 431 (1913).

Tabelle 12.

Nr.	Fig.	Kolloid im Liter	Stromdichte Amp /qcm	Rührung Touren/Min.	Kristallgröße	Struktur	Bemerkungen
C_1	35	0,1 g Gummi arabicum	0,04	500	Wohl ausgebildete Kristalle		Hellrot, biegsam
C_2	36	1 g Gummi arabicum	0,04	500	Feine Spieße		Etwas spröde
C_3	37	5 g Gummi arabicum	0,04	500	Sehr klein	Keine	Hellrot, etwas spröde
C_4	38	1 g Gummi arabicum	0,20	500	Sehr klein	Abwechselnd dunkle und helle Schichten	Hellrot, etwas brüchig, starke Streifenbildung

Ein Zusatz von 0,1 g Gummi arabicum zum Liter Badflüssigkeit ist noch ohne merkbaren Einfluß auf die Struktur des Elektrolytkupfers. Vergleicht man dagegen Versuch C_2 und C_3 mit dem entsprechenden ohne Zusatz V_{11} in Abschnitt 1, so sieht man eine erhebliche Verkleinerung der Kristalle, die in Versuch C_2 aus feinen nadelförmigen Spießen von großer Regelmäßigkeit bestehen, während bei Versuch C_3 überhaupt keine Kristalle mehr deutlich wahrnehmbar sind. Versuch C_4 zeigt ebenfalls sehr kleine Kristalle, doch ist der Niederschlag von schmalen dunklen Schichten durchsetzt, die beim Ätzen stärker angegriffen werden als das übrige Kupfer, sodaß die Struktur an den Querschnitt eines Holzstückes erinnert.

b) Zusatz von Gelatine.

Das Bad war, abgesehen vom Kolloidzusatz, das gleiche wie sub a) angegeben mit Ausnahme von Versuch Z_3, dessen Kupfervitriol- und Schwefelsäurekonzentration auf die Hälfte herabgesetzt war. Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse sind zusammengestellt in Tabelle 13.

Tabelle 13.

125 g Kupfervitriol im Liter
6,91 g H_2SO_4 im Liter.

Nr.	Fig.	Kolloid im Liter	Stromdichte Amp./qcm	Rührung Touren/Min.	Kristallgröße	Struktur	Bemerkungen
Z_3	39	0,1 g Gelatine	0,04	580	Äußerst klein	Netzförmig angeordnete Schichten	bronzefarben, brüchig

250 g Kupfervitriol im Liter
6,91 g H_2SO_4 im Liter.

Z_4	40	0,01 g Gelatine	0,04	550	Wie C_1 (Tab. 12)		Hellrot, biegsam
Z_{10}	—	0,02 g Gelatine	0,04	500	Sehr klein	Schichtenbildung	Bronzefarben, biegsam
Z_5	41	0,05 g Gelatine	0,04	550	Sehr klein	Schichten, dazwischen fächerförmig angeordnete Kristalle	Bronzefarben, etwas spröde
Z_7	42	0,075 g Gelatine	0,04	550	Sehr klein	Desgleichen	Bronzefarben, spröde
Z_9	43	0,085 g Gelatine	0,20	550	Sehr klein	Besonders deutliche Schichtung	Spröde

Die Kolloidwirkung ist bei einem Zusatz von 0,01 g Gelatine noch nicht vorhanden. Beträgt er 0,02 g, so entstehen verschiedene stark angeätzte Schichten und die Farbe des Niederschlages ist bronzeähnlich. Außerdem wird die Kristallgröße sehr herabgesetzt. Versuch Z_5 ergab spröde Bleche, die regelmäßig von stärker geätzten Schichten durchsetzt sind, die netzförmig über den Querschnitt verteilt sind. Innerhalb der Maschen dieses Netzes sind die sehr kleinen Kupferkristalle fächerförmig angeordnet und zwar so, daß die Kristalle von

einem Punkte sich strahlenförmig ausbreiten, der der Kathode zugewandt ist. Leider sind diese Kristallbüschel in der photographischen Wiedergabe (Fig. 39) nur sehr schlecht zu sehen. Mit weiter zunehmender Kolloidkonzentration werden die Maschen des Netzes enger und in Fig. 39, entsprechend Versuch Z_3 mit einer Gelatinekonzentration von 0,1 g im Liter, sind sie von großer Feinheit. Bei höherer Stromdichte (Versuch Z_9) sind die Maschen erheblich weiter, die stärker angeätzten Schichten dicker als in dem entsprechenden Versuch Z_5. Dadurch wird der Aufbau des Bleches ein ausgesprochen schalenförmiger, wodurch die Festigkeit des Bleches stark herabgesetzt wird, da die beim Ätzen stärker angegriffenen Schichten einen geringeren Zusammenhalt zu bieten scheinen als das übrige Kupfer, wie aus der Bruchstelle B in Fig. 43 zu ersehen ist. Dementsprechend ist das Kupfer sehr spröde und zerspringt beim Biegen.

c) Zusatz von Albumin:

Das Bad war das gleiche wie unter a) und b) angegeben. Die Albuminkonzentration ist nicht genau definiert, da sich Eieralbumin nicht klar in Wasser löst und deshalb durch das Filtrieren der Lösung Verluste an Kolloid auftraten. Die Versuchsergebnisse und Bedingungen enthält Tabelle 14.

Tabelle 14.

250 g Kupfervitriol im Liter.
6,91 g H_2SO_4 im Liter.

Nr.	Fig.	Kolloid im Liter	Stromdichte Amp./qcm	Rührung Touren/Min.	Kristallgröße	Struktur	Bemerkungen
Z_{12}	44	0,1 g Eieralbumin	0,04	510	Sehr klein	Dunkle und helle Schichten	Bronzefarben, teilweise graubraun
Z_{11}	45	1 g Eieralbumin	0,04	550	Desgleichen	Desgleichen	Auf der Oberfläche Streifen

Die Struktur entspricht vollkommen den unter a) und b) besprochenen.

Außer den erwähnten Niederschlägen wurden noch andere mit höherer Kolloidkonzentration hergestellt, ließen sich aber nicht schleifen. Ein Niederschlag wurde hergestellt aus einer Lösung mit Eugenolzusatz (zum Liter Badflüssigkeit 6 Tropfen Eugenol), das von erheblichem Einfluß auf die Struktur elektrolytisch erzeugten Bleis ist[1]. Der Kupferniederschlag zeigte jedoch keine anderen Eigenschaften als Niederschläge aus Bädern ohne Zusatz.

Es wurde versucht, die Aufnahme von Kolloid in die Kupferniederschläge durch Zusatz von Farbstoffen zu den kolloidhaltigen Lösungen direkt sichtbar zu machen, da es nicht ausgeschlossen war, daß der Farbstoff zusammen mit dem Kolloid vom Kupfer aufgenommen wurde. Jedoch ohne Erfolg.

Alle Kupferniederschläge aus kolloidhaltiger Lösung zeigen mehr oder weniger ausgeprägt eine bronzefarben glänzende Oberfläche, die mit erhöhten Streifen bedeckt ist. Besonders deutlich waren diese Streifen in Versuch Z_{11} (Tabelle 14), C_4 (Tabelle 12) und Z_{13}, der die gleichen Bedingungen aufwies wie Z_5 (Tabelle 13) außer einem Zusatz von Methylviolett zum Bade. Die Unterschiede der Oberflächen, wie sie aus dem Bade kommen, von Niederschlägen mit und ohne Kolloidzusatz zeigen die in Tabelle 15 zusammengesetzten Figuren.

Tabelle 15.

Nr.	Versuchsbedingungen siehe Tabelle	Fig.	Liniare Vergrößerung der Lichtbilder	Kolloidzusatz
V_{18}	7	46	5,4-fach	Ohne Kolloid
V_{18}	7	47	150-fach	Ohne Kolloid
Z_{13}	13 (wie Z_5)	48	7,7-fach	0,05 g Gelatine in 1000 ccm
Z_{13}	13 (wie Z_5)	49	150-fach	0,05 g Gelatine in 1000 ccm
C_4	12	50	0,7-fach	1,0 g Gummi arabicum in 1000 ccm

[1] Siehe Mathers und Overmann, Chemiker-Zeitung **37**, 341 (1913).

Fig. 50 ist das Bild eines streifigen Niederschlages (C_4) in fast natürlicher Größe (0,7). Die Streifen lösen sich bei 7,7facher Vergrößerung in Reihen eigenartig kugelförmiger Gebilde auf (Fig. 48), die erst bei 150facher Vergrößerung kristallines Gefüge zeigen (Fig. 49), wohingegen Niederschläge aus Lösungen ohne Kolloidzusätze schon mit unbewaffnetem Auge deutliche Kristallstruktur erkennen lassen. Aus Fig. 48 ersieht man, daß die erhöhten Streifen sich an den Stellen befinden, wo die Lücken zwischen den Auswüchsen am Rande des Niederschlages die Rührung nicht behindern. Der Grund für die erhöhten Streifen dürfte deshalb in dem schnelleren Wachstum an den Stellen besserer Rührung zu suchen sein. Die vertikale Streifenbildung, die von Müller und Bahntje[1] an Niederschlägen beobachtet wurde, die ohne Rührung hergestellt waren, erklärt sich wohl nach Versuchen von Kohlschütter[2], der ähnliche Erscheinungen an Silberniederschlägen aus ammoniakalischer schwach kupferhaltiger Silbernitratlösung beobachtete, aus einer an der Kathode infolge Verdünnung auftretenden aufsteigenden Flüssigkeitsbewegung.

Nach den vorstehenden Versuchen läßt sich die Wirkung der Kolloidzusätze auf Elektrolytkupfer[3] folgendermaßen zusammenfassen:

Mit wachsender Kolloidkonzentration nimmt unter sonst gleichen Bedingungen die Kristallgröße bis zu sehr kleinen Werten ab, eine Erscheinung, die besonders gut an den Versuchen mit Gummi arabicum-Zusatz zu sehen ist. Die Sprödigkeit nimmt mit steigender Kolloidkonzentration zu und dürfte eine Folge der beim Ätzen stärker angreifbaren Schichten sein. Die abweichende bronzeähnliche Farbe läßt sich vielleicht zum Teil aus der Kristallverkleinerung erklären. So nehmen z. B. die aus Lösungen ohne Kolloidzusatz erhaltenen hellroten Niederschläge, die ja infolge ihrer verhältnismäßig grobkristal-

[1] l. c.

[2] Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 177 (1913).

[3] Eine gleiche Beobachtung an Blei und Zink siehe bei Marc, l. c.

linischen rauhen Oberfläche das Licht diffus zurückwerfen, beim Schleifen und Polieren, das ein Glätten dieser Unebenheiten bewirkt, eine ähnliche Farbe an.

Für die Wirkungsweise der Kolloide sind von verschiedenen Forschern Erklärungen gegeben worden, die hier in historischer Folge kurz skizziert seien.

Müller und Bahntje (l. c.) sind der Meinung, daß das Kupfer erst kolloidal bei der Elektrolyse ausgefällt wird, wobei das dem Bade zugesetzte Kolloid als Schutzkolloid wirkt. Das komplexe Kolloid wird dann elektroendosmotisch auf die Kathode gepreßt. Begründet wird diese Annahme durch folgende Tatsachen:

Die Gewichte der Kupferniederschläge aus kolloidhaltigen Lösungen sind größer als die der Niederschläge eines in den gleichen Stromkreis geschalteten Coulometers. Die Niederschläge entwickeln beim Glühen einen Geruch nach brennendem Leim. Eiweiß und Gelatine wandern in saurer Lösung entgegen ihrem Verhalten in alkalischer Lösung, nach der Kathode, wodurch die Möglichkeit gegeben ist, daß sie elektroendosmotisch auf der Kathode abgeschieden werden. Der Wirkungsgrad der Kolloide entspricht der Zsigmondyschen Goldzahl, und zwar stufen sich die Wirkungen von der stärkeren zur schwächeren folgendermaßen ab: Gelatine, Eiweiß, Gummi arabicum, Stärke.

Senn[1] konnte ebenfalls durch Glühen von Blei, das aus kieselfluorwasserstoffsaurem Bade mit Gelatinezusatz gefällt war, organische Substanz nachweisen.

Freundlich und Fischer[2], die den Einfluß von Kolloiden auf elektrolytisch erzeugtes Blei untersuchten, glauben, daß die Wirkung der Kolloide auf Adsorption beruhe, wodurch die Kristallisationsgeschwindigkeit herabgesetzt würde, was das Auftreten immer neuer Keime und entsprechend kleiner Kristalle bewirkt.

---

[1] Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 229 (1905).
[2] Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 885 (1912).

Auch Kohlschütter (l. c.) nimmt an, daß die Adsorption eine Hauptrolle spiele, weil in Lösungen die an sich kolloidfrei sind, die gleichen Erscheinungen auftreten wie in kolloidhaltigen Lösungen, falls man als Kathode eine solche benutzt, die vorher in kolloidhaltiger Lösung mit einem dünnen Niederschlag versehen ist. Die gleichen Erscheinungen wie in kolloidhaltiger Lösung lassen sich auch erhalten, wenn man die Kathode mit einem dünnen Kollodiumhäutchen, einem Ultrafilter, überzieht. Doch muß bemerkt werden, daß Kohlschütter eine Erscheinung beobachtete, die für die Annahme von Müller und Bahntje spricht. Er erhielt nämlich beim Elektrolysieren einer neutralen Silberlösung mit hoher Stromdichte kolloidal gelöstes Silber, eine Erscheinung, die, wie ich durch Versuche feststellen konnte, durch Zusatz von Gummiarabicum begünstigt wird. Da bei hoher Stromdichte an dem bei der Elektrolyse auftretenden schwarzen Silber Funkenbildung nicht ganz ausgeschlossen ist, sodaß sich die Kolloidbildung durch Zerstäubung im Bredigschen Sinne erklären ließe, so wurde folgender Versuch angestellt:

Kathode: Winklersches Drahtnetz
Anode: Silberspirale
Stromstärke: 0,05 Amp.
Stromdichte: ca. 0,0007 Amp./qcm
Lösung: $^1/_{160}$ normal Silbernitratlösung
0,5 % Gummi arabicum.

Trotz der geringen Stromdichte konnte noch eine schwache Kolloidbildung festgestellt werden. — Marc (l. c.) sucht die Kolloidwirkung ebenfalls in der Adsorption. Der Adsorbierbarkeit entspricht die Wirkung der Kolloide, doch muß die Adsorption gering sein, da beim Elektrolysieren von Bleilösungen mit Kolloidzusatz interferometrisch nach viertelstündiger Elektrolyse keine Abnahme des Kolloids festgestellt werden kann. Marc erklärt die Verluste durch mechanische Einschlüsse.

Daß die aus kolloidhaltigen Lösungen hergestellten Kupferniederschläge tatsächlich Kolloid aufnehmen, konnte auf ver-

schiedene Weise sichtbar gemacht werden. Qualitativ dadurch, daß beim Glühen der Niederschläge der Geruch nach überhitzter organischer Substanz wahrgenommen wurde, die teilweise sogar mit dunkelroter Flamme brannte. Dann machte sich die Gegenwart von Kolloid im Niederschlage noch dadurch bemerkbar, daß sich beim Lösen des kolloidhaltigen Kupfers in konzentrierter Salpetersäure bei allen Kolloidzusätzen ein zäher Schaum bildete, der als Haube auf dem Glase stand, eine Erscheinung, die bei kolloidfreiem Kupfer niemals auftritt.

Quantitativ konnte gewichtsanalytisch festgestellt werden, daß die Niederschläge aus kolloidhaltigen Lösungen nicht zu 100 % aus Kupfer bestanden. Die Niederschläge wurden aus 125 ccm von Lösungen, die 250 g Kupfervitriol, 6,91 g H_2SO_4 im Liter und wechselnde Kolloidmengen enthielten, auf einer Fischerschen[1] Drahtnetzelektrode hergestellt. Die Anode wurde vor jedem Versuch verkupfert. Die getrockneten und gewogenen Niederschläge wurden in Salpetersäure gelöst, eingedampft, und der Rückstand zur Zerstörung des Kolloids mit $KClO_3$ und HCl behandelt. Die Salzsäure wurde mit Schwefelsäure vertrieben und das Kupfer elektrolytisch gefällt. Zur Kontrolle der benutzten Methode wurde unter sonst gleichen Bedingungen aus kolloidfreier Lösung ein Kupferniederschlag hergestellt, dieser getrocknet, gewogen und in konzentrierter Salpetersäure aufgelöst. Die Lösung wurde mit einer angemessenen Menge Kolloid versetzt, eingedampft, das Kolloid zerstört und in dem mit Schwefelsäure abgerauchten Rückstand das Kupfer elektrolytisch bestimmt. Die Übereinstimmung der Gewichte beider Niederschläge erwies die Brauchbarkeit des angewandten Verfahrens.

Die Resultate der Bestimmungen enthält Tabelle 16[2].

---

[1] A. Fischer, Elektroanalyt. Schnellmethoden, Stuttgart 1908, S. 178.

[2] Eine Kjeldahlbestimmung ergab in einem unter anderen Bedingungen aus einer Lösung mit 1 g Gelatine im Liter erhaltenen Kupferniederschlag einen Gehalt von 0,32 % Stickstoff, entsprechend 1,8 % Gelatine.

Tabelle 16.

Volumen: 125 ccm.

Konzentration: { 250 g Kupfervitriol / 6,91 g H_2SO_4 } im Liter.

Nr.	Kolloid im Liter	Zunahme der Elektrode	Davon Kupfer	Differenz
1	1,0 g Gelatine	1,0678 g	1,0221 g	0,0457 g
2	1,0 g Gelatine	1,0824 g	1,0407 g	0,0417 g
3	0,1 g Gelatine	0,9215 g	0,9083 g	0,0132 g
4	5,0 g Gummi arab.	1,0693 g	1,0538 g	0,0155 g
5	5,0 g Gummi arab.	1,0385 g	1.0230 g	0,0155 g
6	1,0 g Gummi arab.	1,0405 g	1,0326 g	0,0079 g
7	1,0 g Gummi arab.	1,0350 g	1,0276 g	0,0074 g

Stromdichte: 0,04 Amp./qcm.

Die Tabelle zeigt, daß erhebliche Mengen Kolloid mitabgeschieden werden. Die Menge ist abhängig von der Konzentration des Kolloids und außerdem bei den einzelnen Kolloiden verschieden. Bei gleicher Konzentration wird ungefähr fünfmal mehr Gelatine aufgenommen als Gummi arabicum. Dies erklärt den bedeutend größeren Einfluß der Gelatine auf die Schichtenbildung.

Ein anderes Verfahren, die Aufnahme von Kolloid festzustellen, ermöglichen endlich die im folgenden Abschnitt besprochenen Potentialmessungen. Es kann demnach wohl kaum noch ein Zweifel bestehen, daß von den Kupferniederschlägen wirklich Kolloid aufgenommen wird, und zwar glaube ich, daß das aufgenommene Kolloid im Sinne der Theorie von Müller und Bahntje als Schutzkolloid wirkt, falls seine Konzentration auf kataphoretischem Wege genügend hoch an der Kathode geworden ist und dann das Auftreten der Schichten veranlaßt, die beim Ätzen der Schliffe zutagetreten. Diese werden höchst wahrscheinlich das Kupfer in feiner verteilter und weniger zusammenhängender Form enthalten, woraus sich die größte Angreifbarkeit durch Ätzmittel, ebenso gut aber

auch die geringere Bruchfestigkeit erklären ließe. Durch das Mitabscheiden des Kolloids sinkt aber die Kolloidkonzentration zeitweilig auf Beträge herab, die eine Schutzwirkung nicht mehr ermöglichen, so daß man wieder gewöhnliches Kupfer erhält. Durch die periodische Wiederholung dieser Vorgänge würde sich die Schichtenbildung erklären lassen. Die Reihenfolge der Wirksamkeit der Kolloidzusätze inbetreff Schichtenbildung entspricht ebenfalls der von Müller und Bahntje angegebenen. Andrerseits ist nicht zu verkennen, daß die Herabsetzung der Kristallgröße eine Folge der Adsorption im Sinne der übrigen besprochenen Theorien sein wird.

Die Messung der Abscheidungspotentiale.

Durch den Zusatz von Kolloiden zum Elektrolyten wird das Abscheidungspotential erhöht, eine Tatsache, die Ch. Marie[1] beschrieben hat und die Le Blanc[2] bei oszillographischen Messungen für Gelatine feststellen konnte. Bei den folgenden Messungen zeigte es sich, daß das Abscheidungspotential bei hoher Stromdichte sehr schnell, bei geringer langsamer auf den Wert des Potentials in Lösungen ohne Zusatz herabsinkt.

Lösungen mit Kolloidzusatz.

Die Abscheidungspotentiale wurden nach dem Poggendorfschen Kompensationsverfahren gemessen. Als Nullinstrument diente ein Lippmannsches Kapillarelektrometer. Als Elektroden wurden die von Fischer (l. c.) benutzt, die äußere von beiden als Kathode.

Die Anode wurde vor jedem Versuch stark verkupfert, um die Kupferionenkonzentration während des Versuchs konstant zu halten. Als Bezugselektrode diente die $^1/_1$ Normalkalomelektrode. Das ausgezogene und wellenförmig gebogene kapillare Rohr der Bezugselektrode, das mit normaler Kaliumchloridlösung

[1] Compt. rend. **147**, 1400 (1908).

[2] Die elektromotorischen Kräfte der Polarisation, Halle 1910, S. 36 u. 58. Siehe auch Pring und Taintor, Journ. chem. Soc. London **105**, 719 (1914).

gefüllt war, um eine Verunreinigung des Elektrolyten mit Quecksilberchlorid zu vermeiden, wurde dicht an das als Kathode dienende äußere Drahtnetz an der Außenseite angelegt. Gerührt wurde mit einem von Fischer angegebenen gitterförmigen Glasrührer. Die Rührgeschwindigkeit war 900 Touren pro Minute. Zwischen den beiden Elektroden befand sich ein sehr dünnes Thermometer. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Wasserbades auf 25° C erhalten. Das Lösungsvolumen betrug 125 ccm. Die Lösung enthielt wieder im Liter:

250 g Kupfervitriol (Kahlbaum pro analysi)
6,91 g H_2SO_4,

außerdem wechselnde Kolloidmengen. Die Messungsergebnisse enthalten nachstehende Tabellen.

Tabelle 17.

Stromdichte 0,04 Amp./qcm.

0,0 g Gummi arab. im Liter.

Abscheidungsdauer Minuten	Potential Millivolts	Temperatur
0	140	24,5
3	140	25,4
5	140	25,6
10	140	25,0
16	140	24,8
21	138	25,1
26	136	24,8
32	136	25,2
41	142	25,2
46	144	24,2
52	144	25,0
60	140	24,8
66	140	24,6
74	140	25,2
80	140	24,8
90	140	25,0

1,0 g Gummi arab. im Liter.

Abscheidnngsdauer Minuten	Potential Millivolts	Temperatur
0	200	25,4
2	212	25,2
8	204	25,5
12	200	25,5
18	198	25,3
31	180	25,1
39	180	25,0
45	176	25,1
54	178	25,5

5,0 g Gummi arab. im Liter.

Abscheidungsdauer Minuten	Potential Millivolts	Temperatur
0	226	25,6
2	250	25,7
4	250	25,5
14	244	24,8
20	236	25,2
27	228	25,6
35	216	24,8
44	202	25,6
52	196	25,0
66	190	25,2
91	174	25,2

Tabelle 18.

Stromdichte 0,04 Amp./qcm.

0,0 g Gelatine in Liter.

Abscheidungsdauer Minuten	Potential Millivolts	Temperatur
0	134	25,2
9	134	25,0
14	128	24,6
22	132	25,2
27	130	25,3
30	132	25,2
60	126	28,0
69	130	26,6
75	130	25,2
80	130	25,3

0,1 g Gelatine in Liter.

Abscheidungsdauer Minuten	Potential Millivolts	Temperatur
0	200	24,0
3	330	25,2
5	330	25,4
9	330	25,2
20	320	26,0
26	312	26,6
34	310	25,0
42	302	24,5
50	292	24,8
58	280	25,0
65	266	25,0
69	150	26,0
80	140	25,0
87	140	24,0

0,01 g Gelatine im Liter.

Abscheidungsdauer Minuten	Potential Millivolts	Temperatur
0	120	26,0
1	240	26,0
8	260	26,0
9	266	25,8
12	258	25,4
15	256	25.2
20	250	24,4
22	246	24,4
25	240	25,0
30	226	25,0
35	230	24,8
40	220	25,2
45	216	25,2
50	208	24,6
53	216	25,0
56	210	25,2
58	204	25,2
61	196	25,2
64	190	25,0
70	172	25,2
75	158	25,2
85	146	25,2
90	142	24,9

1,0 g Gelatine in Liter.

Abscheidungsdauer Minuten	Potential Millivolts	Temperatur
0	340	25,4
2	348	25,4
7	350	25,1
12	350	24,7
17	350	25,0
24	346	26,0
30	342	26,0
37	340	25,0
44	338	24,6
55	326	25,2
63	316	25,4
73	160	25,2
82	146	25,1
95	140	23,6

Tabelle 19.

Stromdichte 0,01 Amp./qcm.

0,0 g Gelatine im Liter.

Abscheidungsdauer Minuten	Potential Millivolts	Temperatur
0	10	26,2
2	14	26,2
6	14	25,8
11	26	25,4
16	30	25,2
19	38	23,4
29	38	23,8
32	34	24,8
37	32	26,2
42	32	26,3
47	32	26,1
62	46	23,2
68	32	26,4
72	32	26,2

0,1 g Gelatine im Liter.

Abscheidungsdauer Minuten	Potential Millivolts	Temperatur
0	130	25,4
3	150	25,4
5	150	25,0
10	150	25,4
18	144	26,0
30	150	25,0
36	150	24,8
42	150	25,8
48	146	26,4
55	146	26,4
63	146	25,8

Die Kalomelelektrode ist in allen Fällen positiv. In allen Kurven entsprechend 0,04 Amp./qcm sinkt das Potential im Verlaufe ca. einer Stunde auf den Wert ohne Kolloid. Dieser Vorgang ist nur durch eine Kolloidaufnahme erklärbar. Auch bei 0,01 Amp./qcm ist das Abscheidungspotential bedeutend höher als ohne Kolloidzusatz, bleibt aber über eine Stunde konstant entsprechend der geringen Menge, die bei niedriger Stromdichte aufgenommen wird.

Interessant ist es, daß auch Zusatz von Natriumsulfat zum Elektrolyten eine Erhöhung des Abscheidungspotentials zur Folge hat. Eine derartige Messungsreihe wird im folgenden besprochen werden.

Lösungen mit Natriumsulfatzusatz.

Die Art zu messen war die gleiche wie vorhin. Die Lösungen enthielten im Liter

250 g Kupfervitriol (Kahlbaum pro analysi)
6,91 g H_2SO_4 und außerdem
100 g Na_2SO_4 10 aq.

Das Lösungsvolumen betrug 125 ccm, die Temperatur 25°.

Eine Messungsreihe enthält nachstehende Tabelle 20.

Tabelle 20.

Stromdichte 0,04 Amp./qcm.

Ohne Natriumsulfat.			100 g Na_2SO_4 10 aq im Liter.		
Abscheidungsdauer Minuten	Potential Millivolts	Temperatur	Abscheidungsdauer Minuten	Potential Millivolts	Temperatur
0	134	25,2	0	120?	25,6
9	134	25,0	2	170	?
14	128	24,6	5	186	26,0
22	132	25,2	10	174	25,0
27	130	25,3	30	154	26,0
30	132	25,2	34	158	25,0
60	126	28,0	40	164	25,1
69	130	26,6	47	160	25,6
80	130	25,3			

Auch hier findet eine Erhöhung des Abscheidungspotentials statt. Doch bleibt, abgesehen von einigen Schwankungen, die Erhöhung, wie zu erwarten, konstant, während sie bei kolloidhaltigen Lösungen abnimmt. Der Grund für die Potentialerhöhung dürfte in beiden besprochenen Fällen hauptsächlich in einer Verminderung der Konzentration in der Kathodengrenzschicht zu suchen sein. Diese Konzentrationsverminderung erklärt sich aus der Verschlechterung der Diffusion infolge erhöhter Viskosität (siehe Abschnitt 2 und 3).

B. Aus alkalischem Bad hergestellte Kupferniederschläge.

Es wurden Niederschläge aus weinsaurem und cyankalischem Bade auf verschiedenen Unterlagen hergestellt. Das weinsaure Bad[1] enthielt im Liter:

[1] Siehe Langbein, Handbuch der elektrolytischen Metallniederschläge, Leipzig 1906, S. 284, XII.

Weinsaures Kalium — Natrium	150 g
Kupfervitriol	30 g
Ätznatron (NaOH)	48 g

Als cyankalisches Bad wurde das von Langbein-Pfannhauser, Leipzig-Sellershausen, bezogene „Kupferbad zur schweren Verkupferung in konzentriert flüssiger Form“ benutzt.

Als Elektrolysiergefäß diente ein rechteckiger Glastrog, an dessen längeren Wandungen die in Pergamentpapier eingenähten Anodenbleche aufgehängt waren. Die Kathode befand sich mitten zwischen den beiden Anodenblechen im Abstande von ca. 1,5 cm. Die Kathodenbleche wurden vor dem Einhängen in das Bad mit Wiener Kalk gereinigt, bis Wasser in zusammenhängender Schicht hängen blieb, der Kalk wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure entfernt. Die Versuchsbedingungen enthält Tabelle 21.

Tabelle 21.

Nr.	Stromdichte	Bad	Unterlage	Ätzmittel	Bemerkungen
D_1	0,003	Weinsaures	Stahlblech geglüht	$NH_3 + H_2O_2$ außerdem HNO_3, spez. Gew. 1,2	Keine Struktur. Keine Legierungsbildung zu erkennen.
D_3	0,003	Cyankalisches	Zinkblech	Ammoniakal. Kupferammonchloridlösung nach Heyn	
D_4	0,003	Desgleichen	Nickelblech	Desgleichen	

Die Niederschläge zeigten alle keine mikroskopisch sichtbare Kristallstruktur. Ihr Aussehen war den aus sauren kolloidhaltigen Bädern erhaltenen Niederschlägen etwas ähnlich. Sucht man nach einem Grund für die Strukturlosigkeit der Niederschläge, so ist an eine Kolloidwirkung zu denken, die Kohlschütter[1] in derartigen Lösungen auf das Vorhandensein kolloidal gelöster Hydroxyde zurückführt.

[1] Ztschr. f. Elektrochemie **19**, 161 (1913).

Im Gegensatz zu den in Teil A behandelten Niederschlägen, die sich meist leicht von der Kathode ablösen, haften die Kupferniederschläge aus alkalischen Bädern fest an der Unterlage. Für das verschiedene Verhalten von Metallen, die aus verschiedenen Bädern elektrolytisch erzeugt werden, sind inbetreff ihrer Haftintensität auf der Unterlage die von einander abweichendsten Erklärungen gegeben worden, auf die hier nur zum Teil eingegangen werden kann. Eine Übersicht über diese Ansichten hat Schlötter[1] zusammengestellt. Schlötter gibt an, daß das Haften von der Struktur des Niederschlages abhängig sei. „Ein amorpher, aber fester oder mikrokristallinischer Niederschlag wird viel besser auf dem Grundmetall haften als ein großkristallinischer, da ersterer sich mehr den Unebenheiten des Grundmetalls anpassen wird als letzterer, bei welchem die großen Kristallflächen einfach die Höhlungen überbrücken." Diese Erklärung setzt bei kristallinischen Materialien eine Struktur voraus, wie sie aus dem Schmelzflusse kristallisierte zeigen. Nun ist aber bei elektrolytisch erzeugten Metallen die der Kathode anliegende Schicht stets mikrokristallin[2], und die Kupferniederschläge mit kristallinischer Struktur füllen selbst die feinsten Unebenheiten der Kathodenfläche aus. Diese Erklärung dürfte deshalb nicht mehr stichhaltig sein. Foerster[3] hält die Bildung von Legierungen, d. h. festen Lösungen oder chemischen Verbindungen, zwischen Kathoden- und niedergeschlagenem Metall für die Vorbedingung des Festhaftens galvanischer Niederschläge auf ihrer Unterlage. Dieser Möglichkeit wurde bei der Untersuchung der Niederschläge aus alkalischer Lösung das Hauptaugenmerk gewidmet. In der Grenzfläche zwischen Unterlage und Niederschlag war in keinem Falle auch bei starker Vergrößerung ein Anzeichen für eine Legierungsbildung vorhanden. Falls eine solche stattfindet, liegt sie jedenfalls

[1] Chemiker-Zeitung **38**, 289 (1914).

[2] Für andere Metalle siehe Wäser und Schulz, Elektrochemische Zeitschrift 10 (1913),.

[3] Elektrochemie wässeriger Lösungen (1905), S. 249.

in den untersuchten Fällen außerhalb der mikroskopischen Wahrnehmbarkeit.

Es wurde dann versucht durch Potentialmessungen eine Legierungsbildung nachzuweisen[1]. Für den Fall, daß feste Lösungen oder Verbindungen bei der Elektrolyse in der Grenzzone zwischen Unterlage und niedergeschlagenem Metall entstehen, muß das Potential gegen die Lösung einer der beiden Komponenten von dem Potential der einzelnen Komponenten gegen die gleiche Lösung verschieden sein, und zwar müssen feste Lösungen Werte liefern, die zwischen den Werten der beiden Komponenten liegen. Als geeigneter Fall für eine derartige Untersuchung wurde das System Kupfer—Zink gewählt, weil die beiden Komponenten für alle Konzentrationen befähigt sind, wenigstens bei ihrem Entstehen aus dem Schmelzflusse, feste Lösungen zu bilden. Es war so wahrscheinlich, daß auch bei der Elektrolyse feste Lösungen auftreten würden, um so mehr als es bekannt ist, daß auf Zink elektrolytisch hergestellte dünne Kupferüberzüge in das Zink bei gewöhnlicher Temperatur hineindiffundieren. Es wurden erst dünne Niederschläge von Zink auf Kupfer hergestellt und deren Potential gegen eine Zinksulfatlösung gemessen. Man erhielt meist entweder das Kupfer- oder das Zinkpotential. Dies hatte wohl seinen Grund darin, daß sich das Zink in Zinksulfat auflöst, wodurch dünne Zinkschichten schon wieder entfernt waren, ehe eine Messung vorgenommen werden konnte, während dicke Schichten das Zinkpotential zeigten. Es wurde deshalb eine andere Versuchsanordnung gewählt. (Siehe Schaltungskizze Fig. 3.)

Eine Zelle bestehend aus einem Kupfer- und Zinkstab in einer konzentrierten Zinksulfatlösung lag in einem Nebenschlusse, dessen Spannungsgefälle mit Hilfe eines Meßdrahtes M_1 variiert werden konnte. In dem Nebenschluß befand sich ein Stöpselrheostat W, um die Stromstärke regulieren zu können, und ein Ausschalter S. Durch einen

[1] Siehe auch A. Oberbeck, Wied. Ann. **31**, 337 (1887).

Taster T konnte der Nebenschluß ausgeschaltet und dafür eine Verbindung mit einem Kompensationskreis, in dem sich als Nullinstrument ein Galvanometer G befand, eingeschaltet werden. Ein Umschalter U gestattete es, die Spannung der Stromquelle des Kompensationskreises mit Hilfe eines Normalelementes N festzustellen. Im Hauptkreise erlaubte ein Ampère-

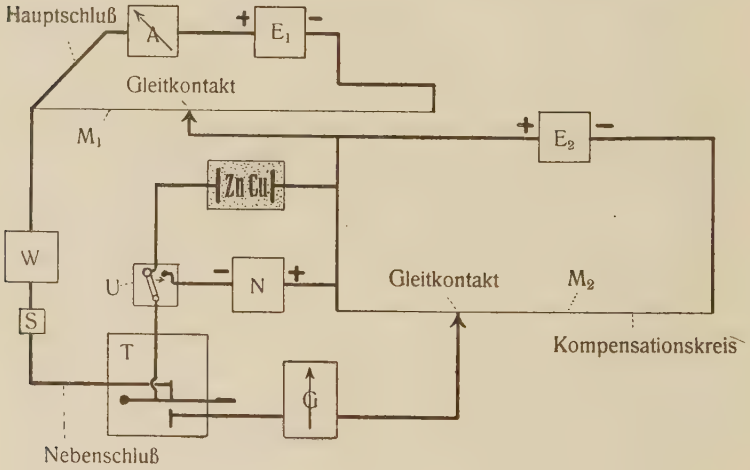


Fig. 3.

Zeichenerklärung:

E = Akkumulator	T = Taster
A = Ampèremeter	U = Umschalter
W = Veränderlicher Widerstand	N = Normalelement
S = Ausschalter	G = Galvanometer
	M = Meßdraht.

meter A die Messung der Stromstärke. Um Konzentrationsänderungen zu vermeiden wurde mittels Durchblasen eines heftigen Luftstromes gerührt.

Die Messungen wurden folgendermaßen durchgeführt. Es wurde mit Hilfe des Meßdrahtes M_1 und des Widerstandes W eine bestimmte Stromstärke im Nebenschluß eingestellt. Die Meßbrücke M_2 des Kompensationskreises wurde auf einen Wert eingestellt, der dem zu erwartenden Werte der Spannung

des Elementes nach Durchgang einer bestimmten Elektrizitätsmenge möglichst entsprach. In allen Fällen wurde der Nebenschluß eine Minute lang eingeschaltet und nach Verlauf dieser Zeit durch Drücken des Tasters ausgeschaltet, gleichzeitig wurde der Kompensationskreis eingeschaltet. Die Richtung des Ausschlages der Galvanometernadel zeigte dann an, ob die Einstellung der Meßbrücke einem Werte der Spannung entsprach, der größer oder kleiner war als der des zu untersuchenden Elementes. Diese Messungen wurden so oft wiederholt, bis die Spannung des Elementes in Grenzen von 0,01 Volt eingeschlossen war. Der Mittelwert aus den Grenzen diente als Maß für das Potential der bei Stromschluß gebildeten Legierung. Vor jeder Messung wurde die Spannung des kompensierenden Elementes E_2 mit dem Normalelement verglichen. Ebenso wurde darauf gesehen, daß das Potential des Kupfers gegen die Lösung vor jedem Versuch das gleiche war. Die Stromstärke im Nebenschluß wird bei gegebenem Widerstand bedingt durch zweierlei, die Stromstärke im Hauptkreise und die Spannung des Elementes, das untersucht werden soll. Da die Abhängigkeit dieser Spannung von der Zeit nicht bekannt ist, so wurde zur Berechnung dieses Anteiles der Stromstärke i_2 das Mittel aus Anfangs- und Endwert der Spannung (P_0 und P) während des Versuchs benutzt. Der erste Teil der Stromstärke i läßt sich direkt aus den Widerständen des Nebenschlusses und der Stromstärke im Hauptschluß berechnen. Die Summe von i_1 und i_2 ist dann die im Nebenschluß vorhanden gewesene Stromstärke i.

Eine Messungsreihe enthält nachstehende Tabelle 22.

Tabelle 22.

Potential P Millivolts	$\frac{P_0 + P}{2}$	i_1	i_2	i Milliampères
960	—	0	0	0
527	743	0,026	0,07	0,10
361	660	0,20	0,13	0,33
361	660	0,40	0,16	0,56

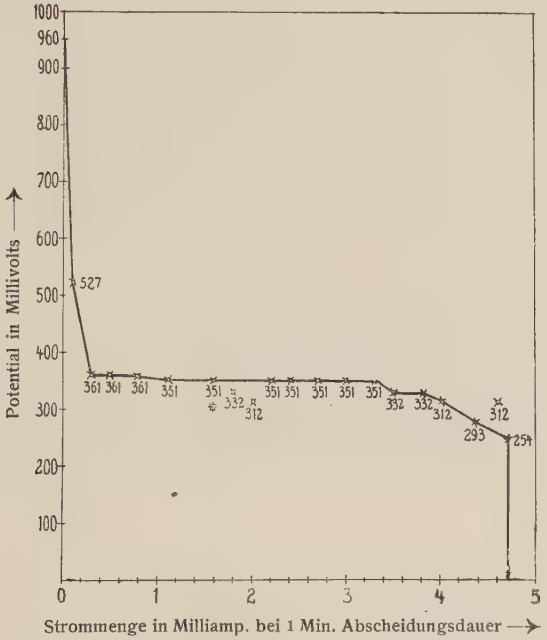
Potential P Millivolts	$\frac{P_0 + P}{2}$	i_1	i_2	i Milliampères
361	660	0,60	0,21	0,81
351	655	0,80	0,32	1,12
351	655	1,00	0,65	1,65
332	646	1,20	0,64	1,84
312	636	1,40	0,63	2,03
351	655	1,60	0,65	2,25
351	655	1,76	0,64	2,40
351	655	1,99	0,71	2,70
351	655	2,19	0,80	2,99
351	655	2,38	0,92	3,30
332	646	2,58	0,90	3,48
332	646	2,77	1,05	3,82
312	636	2,97	1,03	4,00
293	626	3,16	1,21	4,37
312	636	3,35	1,24	4,59
254	607	3,54	1,18	4,72
0	480	3,73	0,94	4,67

Die Werte von i sind infolge der Berechnung von i_2 nicht ganz genau, wodurch der Wert 0 einer Stromstärke entspricht, die geringer ist als die 254 entsprechende. Die Resultate sind graphisch dargestellt in der nebenstehenden Fig. 4. Man sieht, daß tatsächlich Zwischenwerte auftreten, die allerdings nicht scharf reproduzierbar waren, jedoch sind die Schichten, denen sie angehören, äußerst dünn[1], sodaß eine mikroskopische Wahrnehmbarkeit ausgeschlossen scheint.

Es wurde versucht durch Änderung der Versuchsbedingungen die Messungen genauer reproduzierbar zu machen. So wurde die Luftrührung durch ein schnelles Rotieren der

[1] Die Oberfläche der Kupferkathode betrug ca. 10 qcm. Die Schichtdicke des niedergeschlagenen Zinks berechnet sich für die Strommenge, bei der gerade das Zinkpotential auftritt, nämlich 4,67 Milliamp./Minute, zu 14 mμ.

Kupferelektrode ersetzt, unter Luftabschluß gearbeitet, vor Beginn und während des Versuches Stickstoff durch den Elektrolyten geleitet und schließlich der Elektrolyt variiert, doch alles ohne Erfolg.



* Hier ist der Versuch unterbrochen und bei Wiederbeginn die Oberfläche frisch gereinigt worden.

Fig. 4.

C. Die Bestimmung der Härte von Elektrolytkupfer.

An einigen in den vorigen Abschnitten besprochenen Niederschlägen wurde die Ritzhärte mit dem von Martens[1] angegebenen Ritzhärteprüfer[2] festgestellt. Die Wirkungsweise

[1] Mitteilungen aus den Königl. techn. Versuchsanstalten (1890), 215.

[2] Eine Abbildung und Beschreibung des Apparates siehe bei Heyn und Bauer, Samml. Göschen Nr. 432, S. 26f.

des Apparates ist kurz folgende. Mit einem Diamanten, dessen Spitze einen Winkel von 90° hat, wird unter konstanter Belastung eine Reihe von Strichen in das zu untersuchende Metall geritzt. Das Mittel aus der Breite dieser Striche, die mit dem Okularmikrometer ausgemessen werden, ist ein Maß für die Härte des untersuchten Materials und zwar ist dieses umso weicher, je größer die Strichbreite ist. Für jede Messung wurden 20 Striche bei einer Belastung von 20 g hergestellt. Falls die Unterseite der Bleche, die auf der Kathode gesessen hatte, geritzt wurde, war es nicht nötig die Bleche zu schleifen. Wurde die Oberseite untersucht, so geschah dies. Poliert wurde in keinem Falle. Tabelle 23 enthält einige Messungsergebnisse.

Tabelle 23.

Nr.	Versuchsbedingungen siehe Tabelle	Härte der Unterseite	Härte der Oberseite
V_9	1	—	72
V_2	1	—	65
V_1	1	47	47
V_3	1	47	80
V_{33}	1	—	61
V_{19}	7	45	73
V_{32}	7	46	75
C_1	12	45	—
C_2	12	46	—
C_3	12	45	46
Z_7	13	46	—
D_3	21	—	45

In der zweiten Spalte der Tabelle 23 ist die Nummer der Tabelle angegeben, aus der die Versuchsbedingungen bei der Herstellung der Niederschläge zu ersehen ist. Spalte 3 und 4 enthalten die Ritzhärte ausgedrückt in Trommelteilen des Okularmikrometers. Ein Trommelteil ist gleich 0,292 μ. Die Härte der Oberseiten schwankt in ziemlich weiten Grenzen, unter-

schreitet aber niemals den Wert 45. Die Härte der Unterseiten der Bleche ist in allen Fällen gleich groß und zwar ebenfalls 45—47. Nun ist aber die Kristallgröße an der Unterseite der Bleche überall äußerst gering und entsprechend zeigen Bleche (C_3 und D_3), die sehr fein- oder nicht mehr erkennbar kristallinisch sind, auch an der Oberseite die gleiche Härte 46. Die Oberseiten der Bleche, die gröber kristallinisch sind, sind erheblich weicher. Dies stimmt mit der Erfahrung überein, daß die Härte mit abnehmender Kristallgröße zunimmt. Entsprechend dem Minimum der Kristallgröße bei einer bestimmten Stromdichte sollte man erwarten, daß die Härte der Oberseite ein Maximum zeigen würde. Die Werte 1—5 in Tabelle 23, die nach steigender Stromdichte geordnet sind und die einer Versuchsreihe mit gleichen Bedingungen entsprechen, zeigen auch tatsächlich eine Andeutung dafür, doch müßten für diesen Zweck die Bleche alle gleich dick sein, da die Kristalle sich ja mit zunehmender Dicke des Blechs verbreitern. Dies ist aber eine Forderung, die schwer zu verwirklichen ist, und die einer späteren Untersuchung überlassen werden muß.

D. Die schnellelektrolytische Trennung des Kupfers von Arsen[1].

Kupfer und Arsen lassen sich elektrolytisch ohne Rührung nach Mc. Cay[2] aus ammoniakalischer, nach Freudenberg[3] auch aus saurer Lösung trennen. Am besten scheint die Trennung in schwefelsaurer Lösung zu gelingen. Smith[4] hält die Trennung aus salpetersaurer Lösung für weniger gut. Wichtig scheint es zu sein, daß das Arsen fünfwertig vorliegt. So empfehlen Hollard und Bertiaux[5] dem Elektrolyten Ferri-

[1] Siehe Sieverts und Wippelmann, Ztschr. f. anorg. Chem. **86**, 169 (1914).
[2] Chemiker-Zeitung **14**, 509.
[3] Ztschr. f. phys. Chem. **12**, 117.
[4] Quantitative Elektroanalyse (1908), S. 183.
[5] Bull. de la Soc. Chim. **31**, 900 (1904).

sulfat zuzusetzen, um eine Reduktion des Arsens zu vermeiden. Eine Schnelltrennung mit Rührung und bei erhöhter Temperatur aus ammoniakalischer und salpetersaurer Lösung hat Ashbrook[1] angegeben, und zwar sollen sich 0,274 g Kupfer von 0,25 g „arsenic" in 15—20 Minuten bei Anwendung einer Platinschale und rotierender Exnerscher Anode trennen lassen. Doch wird nicht gesagt, in welcher Oxydationsstufe das Arsen vorlag. Neuerdings hat Richardson[2] gezeigt, daß aus salpetersaurer Lösung die Trennung nur gelingt, wenn das Arsen fünfwertig vorliegt.

Es wurden Versuche unter ähnlichen Bedingungen angestellt wie die von Ashbrook angegebenen. Als Elektroden dienten Fischersche[3] konzentrische Drahtnetzelektroden, gerührt wurde mit einem Fischerschen gitterförmigen Glasrührer. Die Rührgeschwindigkeit betrug 530 Touren in der Minute. Die Kathodenoberfläche war 66 qcm, das Lösungsvolumen 125 ccm. Die Temperatur der Lösung wurde durch einen kleingestellten Brenner auf ca. 90° erhalten. In einigen Fällen wurde das Abscheidungspotential während der Elektrolyse gemessen, in einigen anderen das Abscheidungspotential unter einem Höchstwert gehalten. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde unter Stromschluß mit Wasser ausgewaschen, die Kathode mit Alkohol abgespült, getrocknet und gewogen. Das Waschwasser wurde kolorimetrisch mit Ammoniak oder Ferrocyankalium auf Kupfergehalt geprüft. Für die Potentialmessungen wurde eine von Fischer[4] angegebene Apparatur benutzt. Es wurden folgende Lösungen verwandt:

1. Eine etwa zehntelmolare wässerige Auflösung von Kupfersulfat pro analysi von Kahlbaum. Der Kupfergehalt wurde aus der genau abgewogenen Menge des Salzes berechnet und durch schnellelektrolytische Abscheidung[5] kontrolliert. Beide Verfahren gaben sehr gut übereinstimmende Zahlen.

[1] Journ. Americ. Chem. Soc. **26**, 1285 (1904).
[2] Ztschr. f. anorg. Chem. **84**, 277 (1913).
[3] A. Fischer, Elektroanalyt. Schnellmethoden (1908), S. 78.
[4] l. c., S. 96.
[5] Fischer, l. c., S. 106, Nr. 4.

2. Eine genau zehntelnormale Auflösung von Arsentrioxyd, wie sie für die jodometrische Analyse gebraucht wird (3,75 g Arsen im Liter).

3. Eine Auflösung von Kaliumarseniat (KH_2AsO_4). Der Gehalt an Arsensäure wurde gewichtsanalytisch mit Magnesiamischung bestimmt[1]. 1 Liter enthielt 7,21 g Arsen.

Geeignete Volumina der Lösungen wurden aus Schellbachschen Büretten abgelassen und die Flüssigkeit nach Zufügung der übrigen Reagenzien mit Wasser auf 125 ccm ergänzt.

1. Abscheidung des Kupfers aus salpetersaurer Lösung.

Sämtliche verwandten Lösungen enthielten wie bei Ashbrook 1 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,43 in 125 ccm. Die Versuchsbedingungen und Resultate enthält folgende Tabelle 24.

Tabelle 24.

Nr.	Versuchsdauer Min.	Ampère	Höchste Klemmenspannung Volt	Höchstwert des Abscheidgs.-potentials Millivolt	Im Elektrolyten Milligramm As^{III}	Im Elektrolyten Milligramm Cu	Cu zuviel gefunden Milligramm	Bemerkungen
5	14	2,9—2,7	2,5	— 480	112,4	317,8	0,9	
6	19	3,1—2,5	2,5	— 480	112,4	317,8	1,1	
7	12	3,5—0,6	2,5	— 304	112,4	317,8	1,0	
9	11	3;1—2,7	2,7		224,8	317,8	2,7	Lösung gegen Ende getrübt
10	19	3,0—2,7	2,5	—	224,8	317,8	3,6	
11	15	3,0—2,5	2,5	—	224,8	317,8	0,2	
12	15	3,2—0,7	2,46	— 514	224,8	317,8	4,8	Lösung gegen Ende getrübt
13	15	3,0—1,0	2,3	— 402	224,8	317,8	4,0	
14	13	3,1—0,9	2,4	— 401	224,8	317,8	3,1	
15	6	3,1—0,5	2,3	— 398	224,8	158,9	4,1	Niederschlag grau
16	8	3,3—0,5	2,3	— 400	224,8	158,9	5,5	
					As^V			
17	15	3,1—0,9	2,1	— 399	216,4	317,8	1,3	Im Niederschlag Arsen qualitativ nachweisbar
19	12	2,9—0,3	2,3	— 400	216,4	159,5	4,4	
44	20	3	—	—	216,4	318,0	1,7	

Volumen des Elektrolyten: 125 ccm.
Zusatz: 1 ccm HNO_3 (d = 1,43). Temperatur: etwa 90°.

[1] Treadwell, Quant. Analyse, 6. Aufl., Stuttgart 1913, S. 171f.

Sowohl bei dreiwertigem wie bei fünfwertigem Arsen im Elektrolyten fallen die Resultate zu hoch aus. Entsprechend ließ sich in den Niederschlägen qualitativ Arsen leicht nachweisen. Zu diesem Zweck wurde der Niederschlag in Salpetersäure gelöst mit einer hinreichenden Menge Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Diphenylaminreaktion eingedampft, und die verdünnte Lösung mit arsenfreiem Zink im Marsh'schen Apparat zur Reaktion gebracht. Der entwickelte Arsenwasserstoff schwärzte beim Durchleiten eine neutrale Silbernitratlösung, falls Arsen vorhanden war. 0,1 mg Arsen waren so noch sicher nachzuweisen. Die zuviel gefundene Menge hängt von dem Verhältnis der Konzentrationen von Kupfer und Arsen ab und ist um so größer, je höher die Arsenkonzentration im Verhältnis zur Kupferkonzentration ist. Auch ein Begrenzen des Abscheidungspotentials, soweit dies eine Schnelltrennung zuläßt, verhindert nicht die Mitabscheidung des Arsens. Die Werte des Abscheidungspotentials bezogen auf die Normal-Kalomelelektrode enthält Spalte 5. In einigen Fällen (Versuch 9 und 12) wurde die Lösung durch Abscheidung metallischen Arsens getrübt.

Von Richardson sind Bedingungen festgestellt worden, bei denen die Trennung möglich ist, falls das Arsen fünfwertig vorliegt. Die Bedingungen sind ähnliche wie in Versuch 17 und 44.

2. Die Abscheidung des Kupfers aus ammoniakalischer Lösung.

Die angewandten Lösungen enthielten wie bei Ashbrook 25 ccm Ammoniak vom spezifischen Gewicht 0,91 und 2,5 g Ammonnitrat in 125 ccm. Die Stromstärke betrug immer 5 Ampère entsprechend einer Stromdichte von 7,5 Amp./qcm.

Die Resultate mit dreiwertigem Arsen enthält Tabelle 25.

Tabelle 25.

Nr.	Versuchsdauer Min	Ampère	Höchste Klemmenspannung Volt	Im Elektrolyten As^{III} mg	Im Elektrolyten Cu mg	Kupfer zuviel gefunden mg	Bemerkungen
29	15	5	3,85	298,4	158,8	39,4	Niederschlag
30	10	5	3,9	298,4	158,8	36,1	schwarz, schlecht
33	20	5	3,85	298,4	158,8	30,8	haftend; in der
35	15	5	3,9	149,2	317,6	4,1	Lösung schwarze
36	15	5	3,8	149,2	317,6	4,6	Abscheidung, die
37	15	5	3,9	149,2	158,8	19,1	sich wieder löst.
38	15	5	3,98	149,2	79,0	24,1	Desgleichen.
34	2	5	4,0	298,4	0	—	AsH_3.

Volumen des Elektrolyten: 125 ccm.
Zusätze: 25 ccm Ammoniak (0,91) und 2,5 g NH_4NO_3.
Temperatur: etwa 90°.

In allen Fällen wurden erhebliche Mengen As zuviel gefunden. Die Niederschläge sahen dunkel aus und hafteten schlecht an der Kathode. Der Elektrolyt trübte sich während der Elektrolyse durch Ausscheidung von schwarzem Arsen, das sich später wieder auflöste. In Versuch 38 entwickelte sich Arsenwasserstoff, der durch einen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung getränkten Papierstreifen nachgewiesen werden konnte.

Sehr gute Resultate lieferte die Trennung von fünfwertigem Arsen. Die erhaltenen Werte enthält Tabelle 26.

Tabelle 26.

Nr.	Versuchsdauer Min.	Ampère	Im Elektrolyten As^{V} mg	Im Elektrolyten Cu mg	Gefunden Kupfer mg	Fehler mg	Bemerkungen
22	20	5	216,4	158,6	158,4	— 0,2	
23	20	5	216,4	158,6	158,5	— 0,1	
24	20	5	216,4	158,6	158,8	+ 0,2	
26	25	5	216,4	318,0	317,9	— 0,1	
27	25	5	216,4	317,4	317,4	± 0,0	
41	15	5	216,4	317,6	317,5	— 0,1	
42	15	5	216,4	317,8	318,0	+ 0,2	
47	15	5	216,4	317,6	318,4	+ 0,8	216,5 mg As
48	15	5	216,4	108,0	108,5	+ 0,5	216,2 mg As

Volumen des Elektrolyten: 125 ccm.
Zusätze: 25 ccm Ammoniak, 2,5 g NH_4NO_3. Temperatur ca. 90°.

Die Niederschläge zeigten innerhalb der Fehlergrenze theoretisches Gewicht und waren von hellroter Farbe und festanhaftend. Während der Elektrolyse wird kein Arsen reduziert, denn das Arsen läßt sich nach der Elektrolyse direkt quantitativ mit Magnesiamischung fällen[1]. Bei Versuch 47 und 48 wurde dies ausgeführt. Die angewandte Arsenmenge betrug 0,2164 g, gefunden wurde 0,2165 und 0,2162 g Arsen.

[1] Treadwell. l. c.

Zusammenfassung.

A. Aus schwefelsaurem Bad elektrolytisch gefällte Kupferniederschläge zeigen kristallinische Struktur. Die Kristalle haben einen eigentümlich dreieckigen Querschnitt und reichen, falls keine Störungen auftreten, von der Oberseite der Niederschläge fast bis an die Unterlage. Die der Unterlage direkt anliegende Schicht ist stets mikrokristallin. Die Kristalle sind so angeordnet, daß eine Ecke des Dreiecks der Unterlage zugewandt ist und seine längste Höhe senkrecht zur Unterlage steht. Durch diese Anordnung erhalten die Niederschläge einen charakteristischen parallelen Aufbau der Kristalle. Die Größe der Kristalle ist von der Stromdichte abhängig und um so geringer, je höher diese ist. Doch treten mit steigender Stromdichte Störungen auf, die einzelne Kristalle am Weiterwachsen hindern zugunsten anderer, die dadurch an Größe zunehmen. Die Folge davon ist ein Minimum der Kristallgröße bei einer von verschiedenen Bedingungen bestimmten Stromdichte. Unter Umständen zeigen die Kristalle eine ausgesprochene lamellare Schichtung, die Niederschläge teilweise Löcher und Risse. Das Auftreten der Lamellen wurde auf ein periodisches Mitabscheiden von Wasserstoff zurückzuführen versucht. Als Grund für das Auftreten der Störungen im Wachstum der Kristalle wurde ein verschieden schnelles Wachstum der Kristalle angenommen, das durch Unregelmäßigkeiten in der Zuwanderung von Kupferionen zustande kommt.

Es konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß die an verschiedenen Punkten der Kathode abgeschiedene Menge von der Länge der Diffusionsstrecke zwischen der Kathodengrenzschicht und der unveränderten übrigen Lösung abhängig

ist, falls die Diffusionsstrecke nicht überall gleich ist. Daraus ließ sich folgern, daß das Auftreten von Störungen unter sonst gleichen Bedingungen durch eine Erhöhung der Viskosität der Lösung vermindert werden müßte. Tatsächlich treten in konzentrierten Lösungen, wo diese Bedingung erfüllt ist, die Störungen erst bei höherer Stromdichte auf als in verdünnten. Das gleiche läßt sich durch einen Zusatz von Glyzerin oder Natriumsulfat zur Lösung erreichen. Eine individuelle Wirkung scheint der Schwefelsäure zuzukommen. Denn erhöht man ihre Konzentration, so wirkt sie genau so wie die anderen Zusätze, nur noch erheblich stärker, obgleich die Viskosität fast nicht erhöht worden ist. Niederschläge aus säurefreien Bädern enthielten in Kupfer verteilt Kupferoxydul. Außerdem trat eine deutliche Kristallverkleinerung auf. Eine Erhöhung der Temperatur auf 45° war bei niederen Stromdichten ohne merklichen Einfluß auf die Struktur der Niederschläge; bei höheren traten die Lamellen, Risse und Löcher nicht mehr auf. Bei Verminderung der Rührgeschwindigkeit traten die Störungen und ebenso die Lamellen bei bedeutend niedriger Stromdichte auf.

Durch Zusätze von Kolloiden zum Bade änderte sich die Eigenschaft der Niederschläge sehr erheblich. Die Kristallgröße wird sehr herabgesetzt. In manchen Niederschlägen bilden sich netzförmig in dem Niederschlag verteilte Schichten, die beim Ätzen stärker angegriffen werden. Die Bildung dieser Schichten wurde durch kolloidale Abscheidung von Kupfer zu erklären versucht, wobei das zugesetzte Kolloid als Schutzkolloid wirkt. Eine Mitabscheidung des Kolloids konnte auf verschiedene Weise festgestellt werden. — Aus Vorstehendem ergibt sich folgende praktische Folgerung.

Für die Schnellgalvanoplastik[1] ist die höchstzulässige Stromdichte 0,08 Amp./qcm bei einer Badzusammensetzung von

260 g Kupfervitriol und
8 g H_2SO_4 im Liter.

[1] Siehe Langbein, Handbuch der elektrol. Metallniederschläge, Leipzig 1906, S. 463ff.

Durch Verbesserung der Rührung und Zusatz von Stoffen, die die Viskosität der Lösung erhöhen, besonders aber durch Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration bei intensiver Rührung, läßt sich die Stromdichte auf bedeutend höhere Beträge steigern. So ließen sich unter folgenden Bedingungen:

250 g Kupfervitriol im Liter
35 g H_2SO_4 im Liter
0,30 Amp./qcm
550 Touren (Wittscher Rührer),

also bei einer fast viermal größeren Stromdichte, noch sehr gute Niederschläge erhalten.

B. Niederschläge aus alkalischer Lösung zeigen keine Kristallstruktur. Im Gegensatz zu denen aus saurer Lösung haften sie fest an der Unterlage. Eine Legierungsbildung zwischen Kathodenmetall und Niederschlag konnte mikroskopisch nicht festgestellt werden. Dagegen wurde sie durch Potentialmessungen wahrscheinlich gemacht.

C. Härtemessungen ergaben, daß die Ritzhärte von der Kristallgröße abhängig zu sein scheint. Auf der mikrokristallinen Seite, die auf der Kathode gesessen hatte, zeigten alle untersuchten Niederschläge übereinstimmende Härte. Die gleiche Härte zeigten Niederschläge an der Oberseite, wenn sie mikrokristallin waren.

D. Eine schnellelektrolytische Trennung des Kupfers von Arsen gelingt in salpetersaurer Lösung unter bestimmten Bedingungen, wenn das Arsen fünfwertig vorhanden ist. Dies ist auch nötig für eine Trennung in ammoniakalischer Lösung. Diese liefert unter den benutzten Bedingungen selbst bei sehr hoher Stromdichte tadellose Resultate.

Bemerkung zu den Bildertafeln.

In den folgenden Tafeln sind die Abbildungen der Niederschläge so angeordnet, daß in ihnen die Seite der Niederschläge, die auf der Kathode gesessen hatte, nach unten zu liegen kommt.

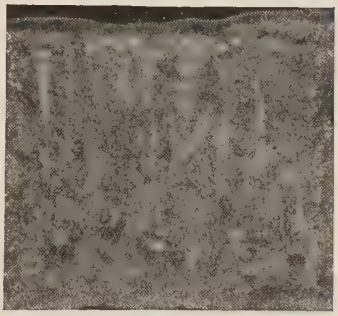
Berichtigung zu den Tafeln.

Da die Verkleinerung der Lichtbilder in einem anderen Maßstab stattgefunden hat, als vorausgesehen war, ist die lineare Vergrößerung der Bilder Nr. 1—45, 47 und 49: 125-fach, von Nr. 46: 4,6-fach, von Nr. 48: 7-fach.

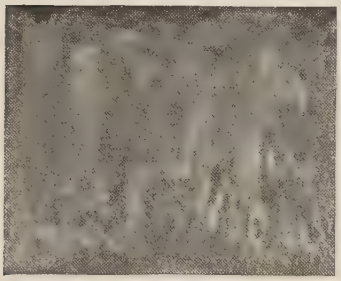
Nr. 1

Nr. 2

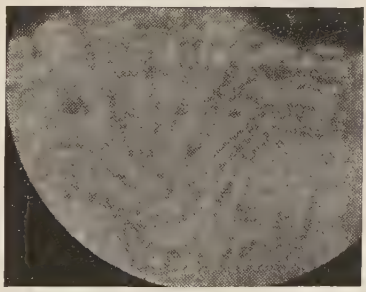
Nr. 3



Nr. 4

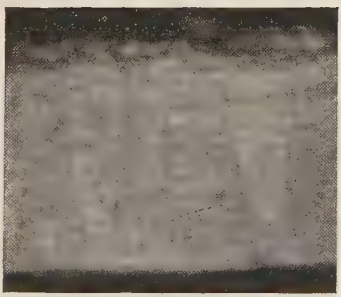


Nr. 5

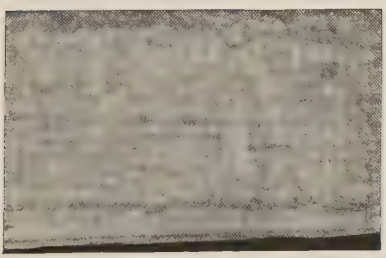


Nr. 6

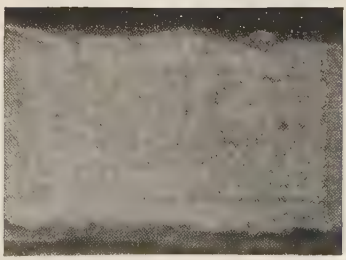
Nr. 7



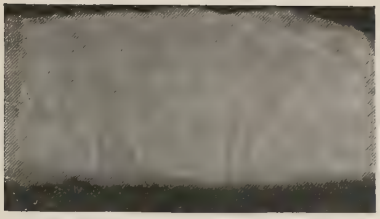
Nr. 8



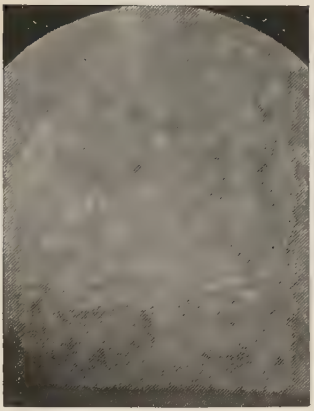
Nr. 9



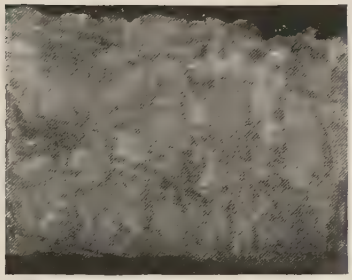
Nr. 10



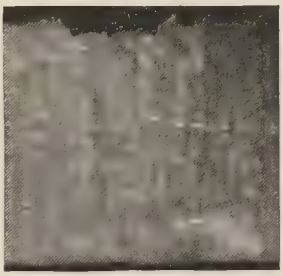
Nr. 11



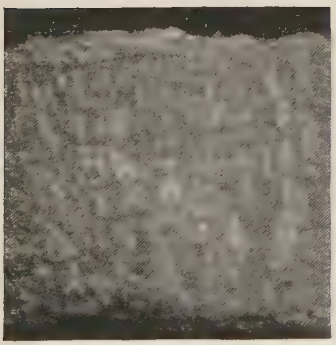
Nr. 12



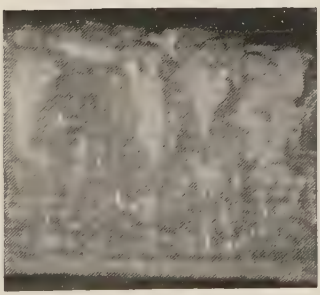
Nr. 13



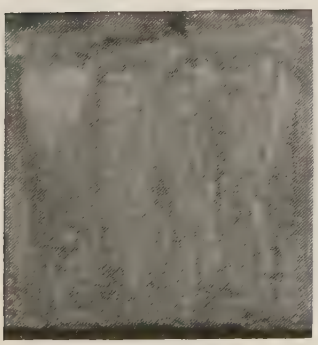
Nr. 14



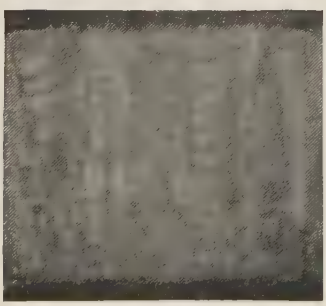
Nr. 15



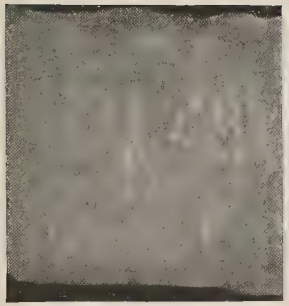
Nr. 16



Nr. 17

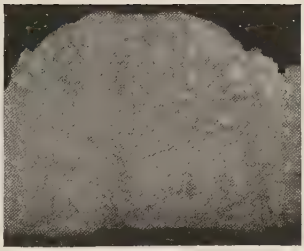


Nr. 18

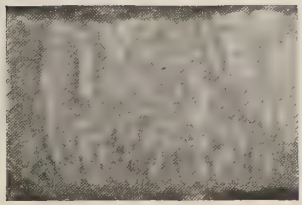


Nr. 19

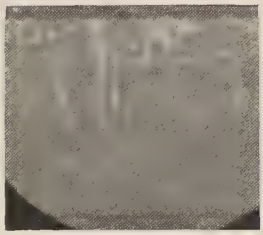
Nr. 20



Nr. 21

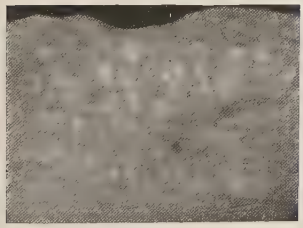


Nr. 22



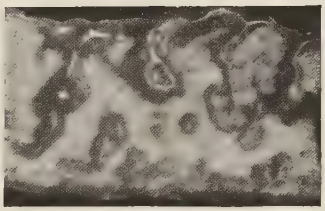
Nr. 23

Nr. 24



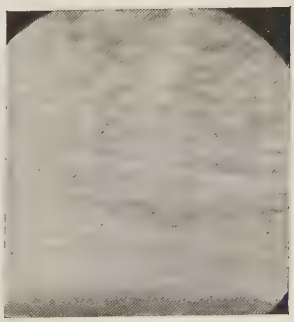
Nr. 25

Nr. 26



Nr. 27

Nr. 28



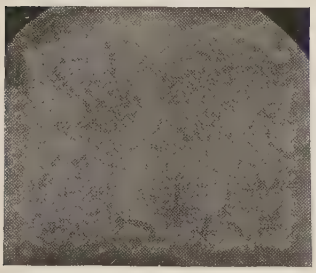
Nr. 29

Nr. 30

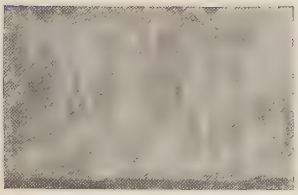
Nr. 31

Nr. 32

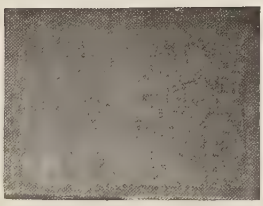
Nr. 33



Nr. 34

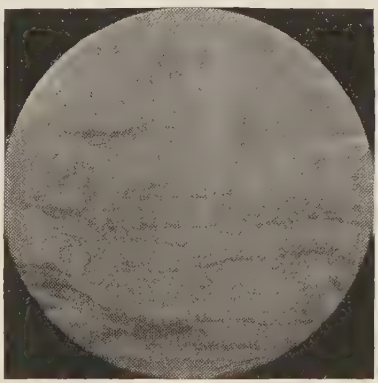


Nr. 35

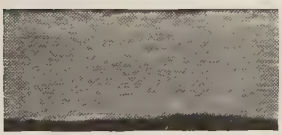


Nr. 36

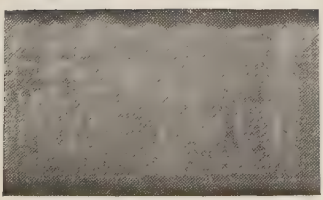
Nr. 37



Nr. 38

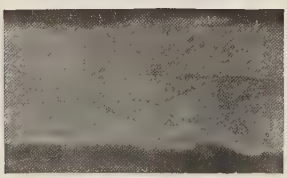


Nr. 39

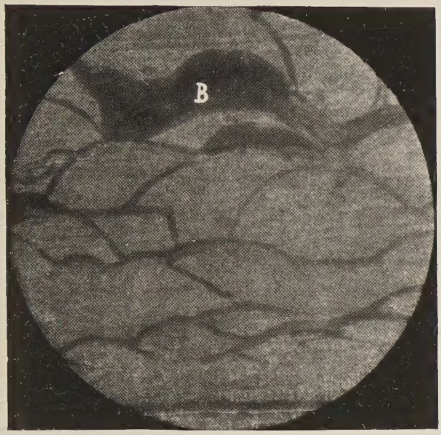


Nr. 40

Nr. 41



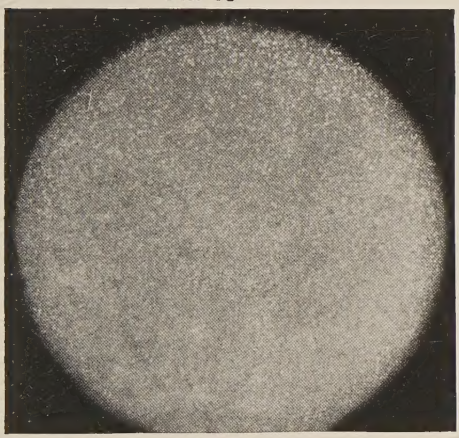
Nr. 42



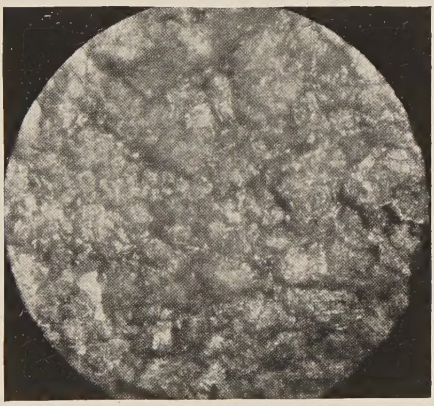
Nr. 43

Nr. 44

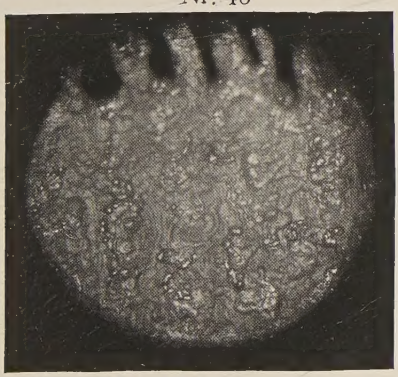
Nr. 45



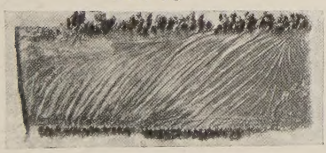
Nr. 46



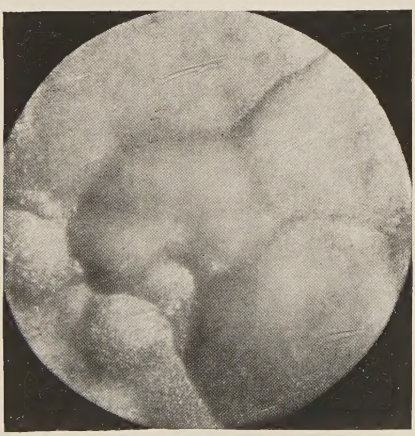
Nr. 47



Nr. 48



Nr. 50 (0,7 fach)



Nr. 49

Lebenslauf.

Ich, Willy Karl Heinrich Wippelmann, wurde als Sohn des Kaufmanns Otto Wippelmann am 10. Februar 1891 in Halberstadt geboren und bin evangelischer Konfession. Ich besuchte drei Jahre lang die „Gehobene Bürgerschule" und dann zehn Jahre lang das „Realgymnasium" in Halberstadt, wo ich Ostern 1910 die Reifeprüfung bestand. Dann bezog ich die Universität Leipzig, um Chemie zu studieren. Hier arbeitete ich acht Semester im Laboratorium für angewandte Chemie.

Nach dem vierten Semester machte ich das Verbandsexamen und begann dann mit der Ausführung der vorliegenden Arbeit.